

MECHANISMUS DER CHEMILUMINESZENZ DES
PHTHALSÄUREHYDRAZIDS

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Gerhard Hartmann
aus
Weimar
1964

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachter (Referent): Prof. Dr. J. Stauff

2. Gutachter (Korreferent): Prof. Dr. H. Staude

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 2. 1964

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	5
B. Experimenteller Teil	9
I. Messapparaturen	9
1. Apparatur zur Messung von schwachen Lichtintensitäten	9
2. Empfindlichkeit der Apparatur	10
3. Messanordnungen zur Untersuchung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren	11
4. Apparatur zur Bestimmung des bei der Zersetzung von H_2O_2 entstehenden O_2	12
II. Chemilumineszenzversuche: Zersetzung von relativ kleinen H_2O_2 -Mengen	13
1. Reagenzien, Versuchsausführung und Beschreibung des qualitativen Grundversuches	13
2. Einfluss der Kupferkonzentration auf die Chemilumineszenz	15
3. Abhängigkeit der Strahlung von der OH^- -Ionenkonzentration	17
4. Abhängigkeit der Strahlung von der H_2O_2 -Konzentration	19
5. Variation der H_2O_2 -Konzentration bei Abwesenheit von Cu^{++}	19
6. Einfluss der Phthalhydrazid-Konzentration auf die Lumineszenz	21
7. Beeinflussung der Chemilumineszenz durch Zusatz von Radikalfängern	23
III. Ergebnisse der spektrophotometrischen Messungen	24
1. Absorptionsspektren	24
2. Fluoreszenzspektren	27
IV. Manometrische Untersuchungen in der Warburg-Apparatur	30
V. Chemilumineszenz des Systems: Phthalhydrazid/ $\text{CuSO}_4 + \text{O}_2$	39

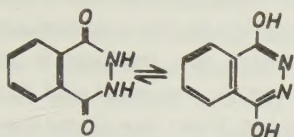
	Seite
VI. Die Chemilumineszenz bei vergleichbaren Konzentrationen der Reaktionspartner	42
VII. Untersuchungen im Elektronen-Spin-Resonanz-Spektrometer	45
VIII. Zusammenfassung einiger qualitativer Chemilumineszenz-Untersuchungen an verschiedenen Systemen mit Phthalhydrazidzusatz	46
IX. Zusammenfassung der wichtigsten experimentellen Ergebnisse	48
C. Theoretischer Teil	50
I. Allgemeine Theorie der Chemilumineszenz	50
II. Zusammenfassung und Diskussion der wichtigsten bekannten Mechanismen der Phthalsäurehydrazid-Chemilumineszenz	52
III. Diskussion der Versuchsergebnisse und Ableitung eines neuen Reaktionsschemas	55
1. Allgemeines Geschwindigkeitsgesetz der Chemilumineszenz	55
2. Diskussion der Ergebnisse	56
3. Nichtradikalischer Mechanismus: Cu-freies System	58
4. Nichtradikalischer Mechanismus: Cu-Katalyse	62
5. Radikalischer Mechanismus	66
6. Auswertung der theoretischen Ergebnisse	70
7. Diskussion	73
D. Zusammenfassung	76

Literaturverzeichnis

Anhang (graphische Darstellungen)

A. Einleitung und Problemstellung.

Das cyclische Phthalsäurehydrazid (1.4-Dioxo-2.3-dihydrophthalazin)



und seine Derivate zeigen unter bestimmten Reaktionsbedingungen bei der Oxydation eine Lichtemission. Obwohl die Anzahl der bisher veröffentlichten Arbeiten groß ist, konnten die Ursachen und der Mechanismus dieser Chemilumineszenz noch nicht geklärt werden. Im Folgenden soll ein Überblick über die wichtigsten Veröffentlichungen auf diesem Gebiet gegeben werden.

Entdeckt wurde die Chemilumineszenz am 5-Amino-phthalsäurehydrazid, dem Luminol. Seine Leuchtreaktion wurde bisher am meisten studiert. LOMMEL (Leverkusen), der Entdecker dieses Phänomens, teilte seine Beobachtung KAUTSKY mit und unter dessen Anleitung untersuchte 1928 ALBRECHT (1) die bei der Oxydation des Luminols auftretende Lichtemission. Der von ihm aufgestellte Reaktionsmechanismus wird im theoretischen Teil dieser Arbeit diskutiert. 1929 beobachtete HARVEY (2), daß auch bei der anodischen Oxydation in Gegenwart von Sauerstoff und bei der Einwirkung von aktiviertem Sauerstoff eine alkalische Luminollösung eine Chemilumineszenz zeigt. Von HARRIS und PARKER (3) wurde die spektrale Verteilung des emittierten Lichtes und die Quantenausbeute bestimmt.

GLEU und PFANNSTIEL (4) stellten fest, daß von den beiden tautomeren Formen des 5-Amino-phthalhydrazids nur das Isomere mit einem sechsgliedrigen Ring, das sog. "Weißhydrazid", zur Lumineszenz befähigt ist, nicht dagegen das nichtfluoreszierende "Gelbhydrazid", das fünfgliedrige N-Amino-Imid. Sie zeigten ausserdem, daß kristallisiertes Hämin die Leuchtreaktion stark aktiviert.

WEGLER (5) benutzte als Katalysator Peroxydase und THIELERT und PFEIFFER (6) ersetzten das Hämin durch innere Komplexsalze von einfacherer, aber verwandter Struktur (z.B. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid).

ZELLNER und DOUGHERTY (7) stellten verschiedene Phthalsäurehydrazidderivate her und untersuchten deren relative Leuchtkraft. Unter verschiedenen Bedingungen studierten STROSS und BRANCH (8) die Reaktion Kaliumferricyanid und Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Luminol in Natronlauge. In den Jahren 1937 - 1949 wurden von DREW und Mitarbeitern (9 - 17) zahlreiche Arbeiten über die Chemilumineszenz der cyclischen Phthalhydrazide veröffentlicht, dabei versuchten sie das Problem von der rein chemischen Seite zu lösen. Es wurde der Einfluss untersucht, der von dem Aufbau der Hydrazide und deren Umwandlung in verwandte Verbindungen herrührt (DREW und HATT (10)), und den negative bzw. positive Gruppen (Substituenten I. bzw. II. Ordnung) in den verschiedenen Stellungen des Phenylkernes auf die Lumineszenz haben (DREW - PEARMAN (11,13)). Dabei wurde festgestellt, dass Substituenten I. Ordnung eine Verstärkung der Lichtemission hervorrufen, und dass Substituenten in 5- und 8-Stellung einen grösseren Effekt zeigen als die in 6- und 7-Stellung. Nur bei 6-gliedrigen Ringen beobachteten sie eine Chemilumineszenz, nicht bei 5-gliedrigen; offenkettige Hydrazide würden nur dann zur Emission angeregt, wenn sie sich in einen 6-gliedrigen Ring umwandeln könnten.

Aus der Wirkung, die eine Substitution der H-Atome des Hydrazidringes hervorruft, wurde geschlossen, dass die Dilactimform eine wichtige Rolle spielt (DREW, HATT und HOBART (12), DREW und GARWOOD (14)), aus der sich bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd ein Peroxydderivat des Phthalsäurehydrazids bilden soll, das für die Lichtemission verantwortlich gemacht wird (DREW und GARWOOD (15)).

Die Bildung eines Peroxyds wird ebenfalls von VASSERMAN und MIKLUKHIN (18) angenommen, es soll sich aber aus der Enolform in Gegenwart einer aktivierenden Gruppe (z.B. $-NH_2$ oder $-OH$) durch die Kombination mit dem im System gelösten Sauerstoff bilden.

Von SVESHNIKOW (19 - 21) wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der beiden tautomeren Formen des 5-Aminophthalsäurehydrazids und einiger Derivate unter verschiedenen Bedingungen gemessen und der Einfluss einiger Parameter auf die Intensität des Chemilumineszenzspektrums untersucht.

PLOTNIKOW und Mitarbeiter (22-24) studierten das Chemilumineszenzspektrum der Luminolreaktion allein und in Gegenwart von Fluorescein, Rhodamin u.a. Verbindungen. Sie bezeichnen die Anregung der fluoreszenzfähigen Farbstoffe als " Chemifluoreszenz ".

Von KAUTSKY und KAISER (25-26) wurde 1950 das früher von KAUTSKY und ALBRECHT (1) aufgestellte Reaktionsschema als zutreffend bezeichnet und behauptet, dass das bei der Oxydation entstehende Azo-5-aminophthalyl hydrolysiert, wobei sich Diimid bildet, das mit weiteren Azo-5-aminophthalyl zu angeregtem Aminophthalhydrazid und Stickstoff reagiert.

Von 1942 bis 1961 sind von WEBER und Mitarbeitern (27-39) zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, die sich mit der Chemilumineszenz des Luminols befassen, wobei der Einfluss verschiedener Eisen- (28,31) und Kupferkomplexe (29), der Einfluss von Rutheniumchlorid und Vanadylsulfat (30), von KCN, KCNS usw. (33), von verschiedenen Inhibitoren (34,35, 36,37,39) auf die Lichtemission untersucht wurden.

BERNANOSE (40,41) und BREMER (42) studierten die Chemilumineszenz der Phthalsäurehydrazide, besonders die vom Luminol in Gegenwart von reduzierenden Substanzen, die mit H_2O_2 reagieren können. Sie stellten eine Aktivierung der Lichtreaktion fest. Die Interpretation der Ergebnisse fußt auf der Theorie von HABER und WILLSTÄTTER, danach entstehen $OH\cdot$ und $O_2H\cdot$ -Radikale, die als Elektronenakzeptoren fungieren und das Hydrazid in ein Semichinon umformen. Bei der Oxydation könnten auch Biradikale entstehen, die in der Lage wären, ihre Umordnungsenergie als Licht zu emittieren.

SPRUIT VAN DER BURG (43) ermittelte die Chemilumineszenzspektren einer Anzahl von Derivaten des Phthalsäurehydrazids und vergleicht sie mit den Fluoreszenzspektren dieser Verbindungen. Er beobachtete, dass das Maximum des Emissionsspektrums in den meisten Fällen mit dem der Fluoreszenz der "sauren" Substanz übereinstimmt.

In neuerer Zeit untersuchte OJIMA (44,45) die Lumineszenz des Luminols in Gegenwart zahlreicher Metallkomplexe. BABKO und LUKOVSKAYA (46,47,48) nehmen an, dass ein Cu^{++} -Luminol-Komplex (Molverhältnis 1:1) die Hauptrolle bei der Chemilumineszenzreaktion spielt.

Es wurde anfangs schon erwähnt, dass trotz der grossen Zahl von Veröffentlichungen der eigentliche Strahlungsmechanismus noch nicht aufgeklärt werden konnte. Wie noch gezeigt werden soll, enthalten die bisher bekannten Mechanismen Unklarheiten und Widersprüche. Es erschien aus diesem Grunde zweckmässig, erneut eine umfassende Bearbeitung der Phthalsäurehydrazid-Chemilumineszenz aufzunehmen. Ausgangsbasis dieser Untersuchungen waren die von STAUFF und Mitarbeitern (49-52) gesammelten Ergebnisse auf dem Gebiet der sogenannten schwachen Chemilumineszenz (Quantenausbeute $\phi < 10^{-10}$ Quanten pro eingesetztes Molekül.) Es sollte geprüft werden, ob diese sich auf das Hydrazidsystem übertragen lassen.

Wie aus den Arbeiten von SPRUIT VAN DER BURG (43) hervorgeht, kann als strahlende Substanz mit grosser Sicherheit das nichtdissoziierte ("saure") Phthalhydrazid angenommen werden. Die Hauptaufgabe dieser Arbeit bestand demnach darin, einen Beitrag zur Erforschung des Anregungsmechanismus zu leisten.

Es soll zwischen einer "physikalischen" und einer "chemischen" Anregung unterschieden werden. Die erstere liegt dann vor, wenn eine gebildete angeregte Molekel X^* ihre Energie auf eine nicht an der Reaktion beteiligte Molekel überträgt, die zweite, wenn die angeregte Molekel im Laufe des chemischen Prozesses gebildet wird.

Rückschlüsse auf diesen Anregungsprozess sollten aus den Ergebnissen kinetischer Messungen gezogen werden. Dazu war der zeitliche Verlauf der Strahlungsintensität I in Abhängigkeit der einzelnen Reaktionspartner zu studieren. Parallel zu diesen Messungen mussten eventuelle Veränderungen der Konzentrationen der Komponenten festgestellt und als Funktion der Zeit bestimmt werden. Diese Bestimmungen erfolgten auf spektrophotometrischem Wege oder nach der manometrischen Methode in einer Warburg-Apparatur.

Als Hydrazidkomponente wurde nicht, wie in vielen anderen Arbeiten, das Luminol verwendet, sondern das stabilere nicht-substituierte Phthalsäurehydrazid. Damit konnte eine zusätzliche Beeinflussung des Ablaufs der Chemilumineszenzreaktion durch das Vorhandensein der Aminogruppe vermieden werden.

B. Experimenteller Teil

I. Messapparaturen

1. Apparatur zur Messung von schwachen Lichtintensitäten

Die Bestimmung der Intensität des bei einer chemischen Reaktion emittierten Lichtes erfolgte auf lichtelektrischem Wege in einer von STAUFF und HARTMANN (53) entwickelten Messanordnung, deren Aufbau verbessert wurde.

Die lichterzeugende Reaktion findet in einer halbkugelförmigen Vierhalsquarz-Küvette (Suprasil) statt, die nach entsprechenden Angaben von der Fa. Heraeus, Hanau angefertigt wurde. Zur Erzielung einer höheren Lichtausbeute war die Kugeloberfläche von aussen versilbert. Das Reaktionsgefäß befindet sich in einem lichtdichten Metallkasten, der ausserdem noch sämtliche Zu- und Ableitungen enthält; dabei handelt es sich um mehrfach spitzwinklig gebogene und geschwärzte Glasrohre. Die Küvette sitzt in einem Metallring über einer kreisförmigen Öffnung in der Grundplatte, durch die der Photomultiplier bis an die Küvette herangeführt werden kann.

Zur Messung des Chemilumineszenzlichtes wurde ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) vom Typ 6255 B der Firma EMI Electronics Ltd. (England) mit einem Quarzfenster vor der Photokathode (Durchmesser 44 mm) und mit 13 von Cs - Sb bedeckten Dynoden verwendet. Der Photomultiplier ist zum Schutz vor äusseren Magnetfeldern mit einer Mu-Metallabschirmung umgeben. Der stufenweise Anstieg der Betriebsspannung wird durch eine Potentiometerschaltung erreicht. Dieser Spannungsteiler setzt sich aus 14 rauscharmen Präzisionswiderständen (Fa. Resista) zu je 200 KOhm zusammen, die bei Verwendung einer Gesamtspannung von 1450 Volt die Spannung stufenweise um ca. 103 Volt ansteigen lassen. Zusammen mit dem Spannungsteiler sitzt der Photomultiplier in vertikaler Stellung in einem lichtdichten Rohr unterhalb der Grundplatte und konnte begrenzt auf- und abbewegt werden. Dadurch war es möglich, den Sekundärelektronenvervielfacher bis an die Messküvette heranzuschieben. Der Lichtweg zwischen beiden konnte durch einen Shutter unterbrochen werden. Da der SEV-Dunkelstrom stark von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängt, mussten

im Gehäuserohr zwei Metallhülsen angebracht werden, die die Behälter des Trockenmittels (Silikagel) aufnehmen. Als Hochspannungsquelle wurde ein Hochspannungs-Speisegerät der Fa. Philips (PW 4024/01) verwendet, das eine exakt stabilisierte Gleichspannung lieferte. Die Betriebsspannung betrug fast immer 1450 Volt. - Die Messung des Multipliestromes erfolgte durch ein Nanoamperemeter der Fa. Knick, Berlin (Meßverstärker N 3 mit einem Messbereich von $8 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-10}$ A) und die Registrierung des verstärkten Stromes durch einen mV-Kompensationsschreiber (Philips PR 4069 M/04 oder Honeywell Electronic High Speed Recorder). Zur Dosierung der Reaktionslösungen bewährten sich Motor-kolbenbüretten der Fa. Deutsche Metrohm, Echterdingen/Württ. vom Typ E 298.

Mit Hilfe von Vorrichtungen, die sich ausserhalb des licht-dichten Kastens befanden, war es möglich, die Flüssigkeiten aus der Reaktionsküvette abzusaugen und das Gefäß zu spülen. Durch besondere Zuleitungen konnte man auch Gase in die Küvette einleiten.

Der verwendete Stickstoff, der wie Sauerstoff Stahlflaschen entnommen wurde, hatte einen Reinheitsgrad von 99.98 %, er wurde durch eine alkalische Pyrogallollösung und anschliessend durch einen Absorptionsturm nach Meyer-Ronge geleitet, der mit BTS-Katalysator (BASF) gefüllt war. Eine schematische Darstellung des Aufbaues der Messanordnung wird in Abb. 1 gezeigt.

2. Empfindlichkeit der Apparatur

Die Empfindlichkeit der Apparatur soll nur grob abgeschätzt werden, da eine absolute Eichung für das anstehende Problem zunächst nicht erforderlich war.

Von der Herstellerfirma wird die Photomultiplierempfindlichkeit bei einer Gesamtspannung von 1450 V zu 2000 Ampere pro Lumen angegeben.

Der Dunkelstrom der Messanordnung lag bei einem Rauschen von ca. $1.5 \cdot 10^{-9}$ A bei $(5 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ A. Bei einem noch erkennbarem Signal-Rausch-Verhältnis von 2 : 1 würde der kleinste messbare Strom demnach $3 \cdot 10^{-9}$ A betragen, daraus errechnet sich eine Lichtmenge von $1.5 \cdot 10^{-12}$ L.

Da die Wellenlänge des zu messenden Lichtes ($4000 \text{ \AA} < \lambda < 5000 \text{ \AA}$) im Maximum der Multiplierempfindlichkeit liegt, so gilt

$$1 \text{ L} \approx 1.6 \cdot 10^{-3} W = 1.6 \cdot 10^4 \text{ erg/sec}$$

und man erhält für

$$1.5 \cdot 10^{-12} \text{ L} = 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ erg.}$$

Die Energie eines Quants ($\lambda = 412 \text{ m}\mu$) beträgt

$E = 4.8 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ und damit bekommt man $5 \cdot 10^3$ Quanten/sec oder für einen Volumeninhalt von $V = 20 \text{ ml}$ die Empfindlichkeit

$$\phi \sim 250 \text{ Quanten / sec.ml.}$$

3. Messanordnungen zur Untersuchung von Absorptions- Fluoreszenzspektren.

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren *) diente ein Cary 14-Recording-Spectrophotometer (Applied Physics Corporation, Monrovia). Die verwendeten Quarzküvetten hatten eine Schichtdicke von 1 cm. Der Spektralbereich wurde mit den Geschwindigkeiten 10 oder 50 $\text{\AA}$ pro sec abgetastet.

Die Messung von Fluoreszenzspektren bzw. von Fluoreszenzintensitäten erfolgte in dem Spektralphotometer PMQ II der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen/Württ. Als Anregung diente Licht der Wellenlänge 366 $\text{m}\mu$. Die Lampenstabilität wurde mit Hilfe eines Chininsulfat-Standards (10^{-5} molare Lösung von Chininsulfat in 0.1 n H_2SO_4) kontrolliert.

Um ungefähr das 30-fache musste die Empfindlichkeit des Spektralphotometers erhöht werden, wenn statt des Chininsulfat-Standards das Phthalhydrazidsystem untersucht werden sollte. Bei den Messungen der Intensität des Fluoreszenzlichtes in Abhängigkeit von der Phthalhydrazidkonzentration betrug die Spaltbreite 0.4 mm, das entspricht einer Bandbreite von ca. 12 $\text{m}\mu$.

*) Die Messungen am Cary-Gerät wurden von Herrn cand. rer. nat. Mann im Institut für physikalische Chemie ausgeführt.

4. Apparatur zur Bestimmung des bei der Zersetzung von H_2O_2 entstehenden O_2 .

Die Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration im Reaktionsgemisch kann nicht auf oxydimetrischem Wege erfolgen, da das vorhandene Phthalhydrazid sich an der Oxydation beteiligen würde. Da aber bei der katalytischen Zersetzung 0,5 Mol Sauerstoff aus einem Mol H_2O_2 entstehen, gibt die entwickelte Gasmenge die zu bestimmende H_2O_2 -Konzentration an. Die Messung des entstandenen Sauerstoffes erfolgte nach der manometrischen Methode, also der Beobachtung der Druckänderung bei konstant gehaltenem Volumen des Reaktionssystems, in einer sog. Warburg-Apparatur (Fa. L. Hormuth, Heidelberg-Wiesloch).

Das Reaktionsgefäß, das sich in einem Thermostatenbad befindet, führt zusammen mit dem angeschlossenen Manometer eine Schüttelbewegung aus; die Schüttelfrequenz betrug bei sämtlichen ausgeführten Versuchen 90 Schwingungen pro Minute, die Schüttelamplitude 25 mm, bezogen auf den Weg des Reaktionsgefäßes.

Durch die Verwendung von Reaktionsküvetten für magnetische Betätigung (Fa. Braun, Melsungen) gelang es, die Reaktion fortlaufend zu beobachten und selbst die Anfangsdrucke zu bestimmen. Zu diesem Zweck stellte man in die Küvette ein separates Einsatzgefäß (Inhalt ca. 0.4 ml), das einen in Glas eingeschmolzenen Eisenkern enthielt, der von einem aussen angebrachten Magneten an die Gefäßwand gezogen wurde und somit das Einsatzgefäß in vertikaler Lage fixierte. Beim Abziehen des Magnetes fiel das Gefäß um und wurde während der hierbei nicht unterbrochenen Schüttelbewegung ausgespült.

Für die photochemischen Untersuchungen wurde eine Unterwasserlampe gebaut. Als Lichtquelle dient eine Osram-Bilux-AS 7951 Glühlampe (12 V, 40/45 Watt), deren Glühfaden sich im Brennpunkt eines Hohlspiegels befindet. Die Lampe steht während der Versuche unter einer Reaktionsküvette im Thermostatenbad. Der Abstand zwischen dem Boden des Reaktionsgefäßes und dem Plexiglasfenster der Lampe beträgt ca. 20 mm. Die Küvette bewegt sich während des Schüttelvorganges nicht aus dem parallelen Lichtbündel.

II. Chemilumineszenzversuche : Zersetzung von relativ kleinen H_2O_2 -Mengen.

1. Reagenzien, Versuchsausführung und Beschreibung des qualitativen Grundversuches.

Das als Lösungs- und Reinigungsmittel benutzte Wasser ist in einer Quarzapparatur (Firma Heraeus, Hanau) dreimal destilliert worden. Das cyclische Phthalhydrazid wurde nach Angaben von DREW und HATT (10) aus Phthalsäureanhydrid und Hydrazinsulfat hergestellt.

Beide Komponenten werden 4 Stunden unter dem Rückflusskühler in einer Lösung von Natriumacetat und verdünnter Essigsäure erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man die Kristalle ab, wäscht mit verdünnter Essigsäure und Wasser und löst das Produkt in einer wässrigen Ammoniaklösung. Nachdem diese Lösung vom Ungelösten befreit ist, wird das Phthalhydrazid durch Ansäuern mit Salzsäure wieder ausgefällt und dreimal aus verdünnter Essigsäure oder aus Äthylalkohol umkristallisiert. Das Endprodukt hatte einen Schmelzpunkt von $345 - 346^{\circ}C$.

Die Ausgangsmaterialien, Phthalsäureanhydrid und Hydrazinsulfat sowie sämtliche zur Darstellung des Hydrazids benutzten Chemikalien waren von höchstem Reinheitsgrad.

Die anderen, zur Chemilumineszenz-Reaktion verwendeten Reagenzien waren von p.A.-Qualität und wurden von den Firmen Merck, Darmstadt und Riedel de Haën, Seelze/ Han. bezogen.

Für die Chemilumineszenzuntersuchungen wurde eine bestimmte Menge Phthalhydrazid in Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung gab man eine wässrige Kupfersulfatlösung von bekanntem Gehalt. Das Gemisch war nur eine begrenzte Zeit haltbar; keine der verwendeten Lösungen war älter als 10 Stunden.

Die Versuchsausführung gestaltete sich immer so, dass 8 ml der alkalischen Phthalhydrazid-Kupfersulfat-Lösung in die Küvette der Apparatur gegeben und dort mit 2 ml einer Wasserstoffperoxydlösung versetzt wurden.

In die Küvette leitete man während der gesamten Versuchsdauer durch eine Kapillare, die bis zum Boden des

Reaktionsgefäßes reichte, reinst Stickstoff ein, der das System nicht nur vor dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes schützte, sondern gleichzeitig eine bessere Durchmischung der Reaktionspartner gewährleistete. Die Wasserstoffperoxydlösung wurde durch mehrfache Verdünnung von Perhydrol (ca. 30 % H_2O_2) hergestellt. Die Konzentration einer geeigneten, verdünnten Lösung (10^{-3}M) war durch Titration mit Cer (IV)-sulfat in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart des Indikators Ferroin (Tri-o-phenanthrolin-Eisen(II)-sulfat) ermittelt worden. Die verdünnten H_2O_2 -Lösungen mussten vor starker Lichteinwirkung geschützt werden.

Bei der Zugabe des Wasserstoffperoxydes zur Phthalhydrazid- CuSO_4 -Lösung wird sofort eine starke Chemilumineszenz registriert. Die Form der Intensitäts-Zeit-Kurve ist in allen untersuchten Fällen ähnlich, es zeigt sich ein sehr rascher Anstieg zum Maximum, das schon wenige Sekunden nach Reaktionsbeginn (= H_2O_2 -Zugabe) erreicht wird, und danach ein mehr oder weniger schnelles Abklingen der Strahlung.

Die qualitativen Vorversuche ergaben, dass unter bestimmten Reaktionsbedingungen die Messanordnung zu empfindlich ist, um die hohe Strahlungsemission noch zu registrieren. Damit die Untersuchungen aber über einen grossen Bereich erstreckt werden konnten, war es erforderlich, die Empfindlichkeit der Apparatur um einen bekannten Faktor herabzusetzen. Dieses Ziel war durch eine Verkleinerung der an dem Photomultiplier angelegten Hochspannung, die im Normalfall 1450 Volt betrug, erreicht worden. Durch eine grosse Anzahl von Eichmessungen wurden die Faktoren bestimmt, mit deren Hilfe man den bei einer niedrigen Spannung (U_x) gemessenen SEV-Strom auf den der Normalspannung (U_{1450}) entsprechenden Strom umrechnen kann. Diese Umrechnungsfaktoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

2. Einfluss der Kupferkonzentration auf die Chemilumineszenz.

Die Abhängigkeit der Phthalhydrazidstrahlung von der Menge des zugesetzten CuSO_4 wurde in einem Konzentrationsbereich studiert, der sich über ca. zwei Zehnerpotenzen erstreckte, nämlich von $2,5 \cdot 10^{-9}$ - $1,5 \cdot 10^{-7}$ Mol Cu^{++} pro 10 ml Reaktionsgemisch. Innerhalb einer solchen Cu^{++} -Messreihe blieben die übrigen Parameter konstant. Es zeigt sich, dass durch eine Variation des Cu^{++} -Gehaltes eine Änderung im reaktionskinetischem Geschehen eintritt und damit auch im Verlauf der Strahlungskurve. Mit steigender CuSO_4 -Konzentration erhöht sich die Intensität des Strahlungsmaximums, gleichzeitig wird der Anstieg zu diesem Extremwert steiler. Auch der sich anschliessende Intensitätsabfall ist von der Menge der anwesenden Metallionen abhängig, wobei sich die Strahlungsabklingzeit mit der Erhöhung des Cu^{++} -Gehaltes verringert. Diese Versuchsergebnisse veranschaulicht Abb. 2 am Beispiel von drei Strahlungskurven.

Eine Aussage über die Abhängigkeit der bei der Reaktion insgesamt emittierten Photonen von der Cu^{++} -Konzentration kann man dann machen, wenn man die Flächen vergleicht, die von den Strahlungskurven und von der Abszisse (= Zeitachse) eingeschlossen werden. Die Integration der I-t-Kurven erfolgte mit Hilfe eines kombinierten Linear- und Quadratplanimeters (Fa. Ott, Kempten).

In Tabelle 2 sind für eine Anzahl von Cu^{++} -Versuchen die ermittelten Werte angegeben, die auf die Einheit $[\text{A} \cdot \text{sec}]$ umgerechnet wurden. Daraus geht hervor, dass sich der Flächeninhalt (= Zahl der emittierten Quanten) bei einer Variation der Cu^{++} -Konzentration innerhalb der Fehlergrenze nicht ändert, wenn sämtliche übrigen Parameter konstant bleiben. Abweichungen vom Mittelwert treten bei sehr kleinen Kupferkonzentrationen auf, die wahrscheinlich auf messtechnische Mängel zurückzuführen sind, da die Strahlungsintensität - besonders gegen Ende der langsam verlaufenden Reaktion - so gering ist, dass die Empfindlichkeit der Messanordnung zu klein sein kann, um sie noch anzuzeigen.

Die Untersuchung des Cu^{++} -Einflusses unter anderen Reaktionsbedingungen erbringt ganz analoge Ergebnisse.

Tabelle 1 : Zur Empfindlichkeit der SEV-Umrechnungsfaktoren

Hochspannung	Umrechnungsfaktor
$U_{1450} : U_x$	
1450 : 1360	1.77 $\pm$ 0.02
1450 : 1210	5.6 $\pm$ 0.1
1450 : 1110	11.3 $\pm$ 0.3
1450 : 1000	30 $\pm$ 0.5
1450 : 960	48 $\pm$ 1
1450 : 800	263 $\pm$ 2

Tabelle 2 : Abhängigkeit der Phthalhydrazid- H_2O_2 - $CuSO_4$ -
Chemilumineszenz von der $CuSO_4$ -Konzentration

Konzentrationen in Mol / 10 ml CuSO ₄		Strahlungs- maximum (Ampere)	Strahlungs- dauer (Min.)	Emittierte Strahlung (A sec)
	der übrigen Parameter			
2.53.10 ⁻⁹	a	1.2.10 ⁻⁷	>60	-
2.53.10 ⁻⁸		1.6.10 ⁻⁶	15	-
2.53.10 ⁻⁹	b	1.3.10 ⁻⁶	>40	-
2.53.10 ⁻⁸		2.2.10 ⁻⁵	12	-
1.02.10 ⁻⁸	c	1.2.10 ⁻⁶	>50	5.0.10 ⁻⁴
2.53.10 ⁻⁸		8.0.10 ⁻⁶	30	1.2.10 ⁻³
1.02.10 ⁻⁷		3.9.10 ⁻⁵	7	1.2.10 ⁻³
2.53.10 ⁻⁸	d	8. 10 ⁻⁶	>35	1.4.10 ⁻³
5.06.10 ⁻⁸		2.6.10 ⁻⁵	15	2.1.10 ⁻³
1.02.10 ⁻⁷		5.6.10 ⁻⁵	8	1.8.10 ⁻³
1.52.10 ⁻⁷		8.2.10 ⁻⁵	7	1.9.10 ⁻³

	a	b	c	d	
Phthalhydrazid	4.6	4.6	4.6	7.2 x 10 ⁻⁵	Mol/10 ml
NaOH	5.8	14.0	5.8	8.6 x 10 ⁻³	normal
H ₂ O ₂	2.2	2.2	4.8	5.2 x 10 ⁻⁸	Mol/10 ml

3. Abhängigkeit der Strahlung von der OH-Ionenkonzentration

Da die Löslichkeit des Phthalhydrazids in Wasser sehr gering ist, mußte die Verbindung in wässriger Natronlauge gelöst werden, wobei das Mononatriumsalz entsteht. Das bedeutet aber, dass der Variation der OH-Ionenkonzentration eine untere Grenze gesetzt ist. Mindestens äquimolare Mengen Natronlauge und Phthalhydrazid müssen vorliegen, wenn das Letztere in Lösung gehen soll. Deshalb wurde die Normalität der NaOH in dieser Versuchsserie zwischen $6.4 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ – $1.7 \cdot 10^{-1} \text{ n}$ variiert.

Auf die Anwesenheit eines Puffers konnte verzichtet werden, da der Zusatz des Wasserstoffperoxyds keine messbare Veränderung des pH-Wertes hervorruft. Der Grund ist darin zu suchen, dass die Konzentration des H_2O_2 sehr gering ist (die molaren Mengen von Phthalhydrazid/NaOH : H_2O_2 verhalten sich wie ungefähr 1000 : 1) und das Hydrazid als "schwache, zweibasische Säure" im alkalischen Medium selbst als Puffersystem wirkt.

Die Konzentration des Phthalhydrazids betrug in dieser Messreihe immer $4.1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/10 ml}$ Reaktionsgemisch. Aus den Versuchsergebnissen, die in Tabelle 3 festgehalten sind, geht hervor, dass eine Veränderung der Alkalität des Reaktionssystems sowohl die Form der Strahlungskurve als auch die Quantenausbeute beeinflusst.

Mit zunehmender OH-Ionenkonzentration steigt die Intensität des Strahlungsmaximums zuerst an, wenn man von einem OH-Ionengehalt von $6.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$ ausgeht. Ein Reaktionsgemisch, das $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ n}$ NaOH enthält, zeigt das höchste Strahlungsmaximum. Die weitere Steigerung der Alkalität verursacht eine Verkleinerung des SEV-Stromes für den Extremwert. -

Die Strahlungsdauer ist der Intensität des Maximalwertes umgekehrt proportional, sie verkürzt sich also mit steigendem OH-Gehalt, erreicht bei einer Konzentration von $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ Mol OH}^-/\text{L}$ das Maximum und steigt beim Übergang zu noch höheren Konzentrationen langsam wieder an.

Die Gesamtstrahlungsausbeute, die man durch Integration der I-t-Kurve erhält, nimmt im Gegensatz zur Maximalintensität mit steigender OH-Ionenkonzentration ab.

Die Abb. 3 u. 4 zeigen den zeitlichen Strahlungsverlauf von einigen in Tabelle 3 angeführten Reaktionen.

Tabelle 3 : Einfluss der OH-Ionenkonzentration

Phthalhydrazid : $4.1 \cdot 10^{-5}$ Mol/lo ml			
CuSO ₄ : $3.7 \cdot 10^{-8}$ Mol/lo ml			
H ₂ O ₂ : $2.4 \cdot 10^{-8}$ Mol/lo ml			
Normalität der NaOH im Reaktionsgemisch	Strahlungsin- tensität im Maximum (Ampere)	Dauer der Strahlung (Min.)	Strahlungs- ausbeute (A sec)
$6.4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$	30	$6.1 \cdot 10^{-4}$
$8.0 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	25	$4.2 \cdot 10^{-4}$
$1.4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$	6	$2.1 \cdot 10^{-4}$
$1.9 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-6}$	6.5	$1.7 \cdot 10^{-4}$
$2.3 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$	7	$1.1 \cdot 10^{-4}$
$3.8 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	8	$0.7 \cdot 10^{-4}$
$7.1 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	11	$0.6 \cdot 10^{-4}$
$1.7 \cdot 10^{-1}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	15	$0.4 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4 : H₂O₂ - Abhängigkeit

Phthalhydrazid : $8.3 \cdot 10^{-5}$ Mol/lo ml		
NaOH : $1.1 \cdot 10^{-2}$ n		
CuSO ₄ : $3.7 \cdot 10^{-8}$ Mol/lo ml		
H ₂ O ₂ -Konzentration Mol/lo ml	Intensität des Strahlungsmaximums (Ampere)	Emittierte Strahlung (A sec)
$1.08 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$
$2.15 \cdot 10^{-10}$	$8.2 \cdot 10^{-9}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$
$4.3 \cdot 10^{-10}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$	$8.0 \cdot 10^{-7}$
$5.4 \cdot 10^{-10}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
$1.08 \cdot 10^{-9}$	$7.4 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$
$2.15 \cdot 10^{-9}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
$4.3 \cdot 10^{-9}$	$1.13 \cdot 10^{-6}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
$5.4 \cdot 10^{-9}$	$1.30 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$
$1.08 \cdot 10^{-8}$	$3.85 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
$2.15 \cdot 10^{-8}$	$1.21 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
$4.3 \cdot 10^{-8}$	$8.4 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
$5.4 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$
$1.08 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$

4. Abhängigkeit der Strahlung von der H_2O_2 -Konzentration

Die Betrachtung des Einflusses dieses Parameters auf die Chemilumineszenzreaktion erfolgte bei konstant gehaltener Phthalhydrazid-, CuSO_4 - und OH -Ionenkonzentration in einem Konzentrationsbereich von $1.08 \cdot 10^{-10}$ - $1.08 \cdot 10^{-7}$ Mol H_2O_2 pro 10 ml Reaktionsgemisch. Es zeigt sich, dass die stufenweise Erhöhung des Gehaltes der Wasserstoffperoxydlösung eine Verstärkung der Strahlungsemission zur Folge hat, die sich in der Erhöhung der Maximalintensität und in der Vergrößerung der Strahlungsausbeute (= integrierte I-t-Kurve) ausdrückt.

Wie aus den in Tabelle 4 angegebenen Versuchsergebnissen zu ersehen ist, ändert sich in dem genannten Konzentrationsbereich die Strahlungsintensität des Maximums und der Flächeninhalt der Strahlungskurve um fünf Zehnerpotenzen. Trägt man die integrierten Werte (hier in A sec gemessen) gegen die entsprechenden Wasserstoffperoxydkonzentrationen in doppelt-logarithmischem Maßstab auf, so erhält man eine Gerade, deren Neigung 1,71 beträgt (siehe Abb. 6). Dieses Ergebnis bestätigt die Untersuchungen von MAYNEORD, ANDERSON, EVANS und ROSEN (54), die als Gradient 1,70 angeben. In Abb. 5 werden einige Intensitäts-Zeit-Kurven dieser Versuchsreihe gezeigt.

5. Variation der H_2O_2 -Konzentration bei Abwesenheit von Cu^{++}

MAYNEORD und Mitarbeiter konnten keine Chemilumineszenz feststellen, wenn sie Wasserstoffperoxyd (10^{-4} M) in eine von Schwermetallen gereinigte, alkalische Phthalhydrazidlösung gaben. Qualitative Vergleichsversuche ergaben aber, dass mit Hilfe der empfindlichen Messanordnung (siehe Kapitel über Messapparaturen) wohl eine Strahlungsemission zu beobachten ist, die aber wesentlich schwächer ist als die Chemilumineszenz, die die Reaktion bei Anwesenheit von Cu^{++} begleitet. Auch die Form der Intensitäts-Zeit-Kurve weicht erheblich von der der katalysierten Reaktion ab. Bei Zugabe des Wasserstoffperoxyd zu der alkalischen Phthalhydrazidlösung entsteht ein kurzzeitiger Strahlungsblitz von unterschiedlicher Höhe, danach fällt die Intensität des SEV-Stromes je nach

H₂O₂-Gehalt stark ab und pendelt sich auf ein konstantes Strahlungsniveau ein. (Bei der Zugabe von 0.4 ml H₂O₂ (2,5.10⁻²m) zu 4 ml Phthalhydrazid/NaOH (1.10⁻²m) wurde noch nach 4 Stunden das nichtveränderte Strahlungsniveau von 1,2.10⁻⁵ A = 4000-facher SEV-Dunkelstrom gemessen).

Dieser Strahlungsverlauf spricht nicht für die Anwesenheit von geringen Cu⁺⁺-Spuren. Das Vorhandensein von Eisen- und anderen Schwermetallspuren kann nicht völlig ausgeschlossen werden, sie können durch die Zugabe des Alkalis in das Reaktionsgemisch gelangt sein. Von der Herstellerfirma wird garantiert, dass der Gehalt an Fe und an Schwermetallen (Pb) im Ätznatron nicht grösser als je 0.0005 % ist, was bedeutet, dass 10 ml einer 2.10⁻²n NaOH weniger als 4.10⁻⁸g (7,2.10⁻¹⁰Mol) Fe und weniger als 4.10⁻⁸g Schwermetalle (Pb) enthalten.

Die H₂O₂-Konzentration wurde unter diesen Reaktionsbedingungen von 1,9.10⁻⁸ - 3,8.10⁻⁶ Mol pro 10 ml Reaktionsgemisch variiert. Mit der Erhöhung der Konzentration dieses Parameters steigt das konstante Strahlungsniveau an. Die doppelt-logarithmische Darstellung (Abb. 8) der Intensität des Strahlungsniveaus zur H₂O₂-Konzentration ergibt eine Gerade, deren Neigung 1,65 beträgt. In Abb. 7 wird der Verlauf einer Intensitäts-Zeit-Kurve gezeigt und in Tabelle 5 sind die Versuchsergebnisse einer H₂O₂-Reihe festgehalten.

Tabelle 5 : Variation der H₂O₂-Konzentration bei Abwesenheit von Cu⁺⁺

Phthalhydrazid :	8.10 ⁻⁵ Mol/10 ml
NaOH	: 1,6.10 ⁻⁴ Mol/10 ml
Konzentration H ₂ O ₂ Mol/10 ml	Strahlungsintensität des konstanten Niveaus : I = I _N - I _{Dunkel}
1,9.10 ⁻⁸	0
1,9.10 ⁻⁷	(3,5 ± 0,1).10 ⁻⁹
3,8.10 ⁻⁷	(8,5 ± 0,5).10 ⁻⁹
7,5.10 ⁻⁷	(3,8 ± 0,3).10 ⁻⁸
9,4.10 ⁻⁷	(5,3 ± 0,5).10 ⁻⁸
1,5.10 ⁻⁶	(8,5 ± 0,4).10 ⁻⁸
1,9.10 ⁻⁶	(1,4 ± 0,1).10 ⁻⁷
3,8.10 ⁻⁶	(3,4 ± 0,1).10 ⁻⁷

6. Einfluss der Phthalhydrazidkonzentration auf die Lumineszenz

Da eine Variation der Phthalhydrazidkonzentration immer eine pH-Wertänderung zur Folge hat, musste diese Versuchsreihe in einem gepufferten Reaktionsmedium ausgeführt werden. Als Puffersubstanzen wurden Natriumtetraborat/NaOH gewählt. Die Beeinflussung der Chemilumineszenz durch den Zusatz des Puffers war in Vorversuchen, deren Ergebnisse in Tabelle 6 festgehalten sind, ermittelt worden. Daraus geht hervor, dass durch die Anwesenheit des Borats die Intensität des Strahlungsmaximums herabgesetzt wird, dass sich aber dafür die Dauer der Chemilumineszenz erhöht. Das bedeutet also, dass der Natriumtetraboratzusatz nur einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Aus Tabelle 6 kann weiter entnommen werden, dass die Chemilumineszenz durch die Anwesenheit des Phthalhydrazids um das 100-bis 200-fache erhöht wird. (Bei Versuchen, die ohne Phthalhydrazid ausgeführt wurden, erfolgte die Cu^{++} -Zugabe unmittelbar vor Versuchsbeginn. Die Ergebnisse sind schlecht reproduzierbar, da das Kupfer als Hydroxyd ausfällt).

Tabelle 6 : Vorversuche zur Untersuchung der Strahlungsbeeinflussung durch die Variation der Phthalhydrazidkonzentration.

pH : 10.3; CuSO_4 : $2.8 \cdot 10^{-8}$ Mol/10 ml H_2O_2 : $3.2 \cdot 10^{-8}$ Mol/10 ml				
Reaktions- medium	Konzentration Phthalhydrazid Mol/10 ml	Maximum (A)	nach (Min.)	Dauer der Strahlung (Min.)
NaOH	-	$9 \cdot 10^{-8}$	2	22
NaOH	-	$8 \cdot 10^{-8}$	2.5	22
NaOH	-	$6 \cdot 10^{-8}$	3	22
NaOH	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5} (*)$	$0.1 (*)$	$18 (*)$
Na-Borat-	-	$5.5 \cdot 10^{-8} (*)$	$0.75 (*)$	$20 (*)$
Puffer	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-6} (*)$	$0.1 (*)$	$30 (*)$

(* = Mittelwerte (Proz.-Fehler ca. 5 %))

Die Hauptversuche der Phthalhydrazidreihe ergaben, dass eine Veränderung des Phthalhydrazidgehaltes im Konzentrationsbereich von $1.5 - 0.7 \cdot 10^{-4}$ Mol pro 10 ml Reaktionsgemisch fast keinen Einfluss auf die Intensitäts-Zeit-Kurve und auf die Strahlungsausbeute hat. Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, sind in diesem Konzentrationsgebiet die Strahlungsmaxima, die Strahlungsdauer und die Flächenintegrale innerhalb der Fehlergrenze gleich. Beim Übergang zu kleineren Hydrazidkonzentrationen nehmen diese Werte stark ab. Eine maximale Strahlungsausbeute wird also dann zu erwarten sein, wenn der Phthalhydrazidgehalt grösser als $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/10 ml ist. Einige charakteristische I-t-Kurven werden in Abb. 9 gezeigt.

Tabelle 7 : Beeinflussung der Strahlungsmaxima, der Strahlungsdauer und der Strahlungsausbeute durch die Variation der Phthalhydrazidkonzentration

Phthalhydrazid Mol/10 ml	I Maximum (A)	Strahlungs- dauer (Min.)	Strahlungs- ausbeute (A sec)
$1.52 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-5}$	10	$3.4 \cdot 10^{-4}$
$1.14 \cdot 10^{-4}$	$1.04 \cdot 10^{-5}$	10	$3.3 \cdot 10^{-4}$
$9.52 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-5}$	10	$3.6 \cdot 10^{-4}$
$7.61 \cdot 10^{-5}$	$0.97 \cdot 10^{-5}$	10	$3.2 \cdot 10^{-4}$
$4.75 \cdot 10^{-5}$	$7.00 \cdot 10^{-6}$	10	$2.9 \cdot 10^{-4}$
$2.38 \cdot 10^{-5}$	$2.60 \cdot 10^{-6}$	9	$1.4 \cdot 10^{-4}$
$1.19 \cdot 10^{-5}$	$2.00 \cdot 10^{-6}$	8	$1.2 \cdot 10^{-4}$
$5.90 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$	7	$0.7 \cdot 10^{-4}$

Messfehler : $3-4 \%$ $5-10 \%$

Reaktionsbedingungen : Boratpuffer pH 10.7
 CuSO_4 : $7.4 \cdot 10^{-8}$ Mol/10 ml
 H_2O_2 : $3.9 \cdot 10^{-8}$ Mol/10 ml

7. Beeinflussung der Chemilumineszenz durch den Zusatz von Radikalfängern.

Als Radikalfänger wurden wässrige Lösungen von Phenol ($2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$), p-Aminobenzoesäure ($2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) und Kaliumjodid ($1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) verwendet. 2 ml dieser Lösungen gab man 15 - 20 sec. nach Versuchsbeginn (= Zugabe des Wasserstoffperoxyd) dem Reaktionsgemisch zu, das sich aus 8 ml einer alkalischen Phthalhydrazidlösung ($1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) mit einem CuSO_4 -Gehalt von $1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$ und 2 ml H_2O_2 ($2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$) zusammensetzte. Vor Ausführung dieser Versuchsreihe war durch die Addition von 2 ml Wasser zum gleichen Zeitpunkt der Verdünnungseffekt studiert worden. Aus Abb. 10 kann man entnehmen, dass das Verdünnen eine geringe Verminderung des Photomultiplierstromes zur Folge hat.

Der Zusatz von p-Aminobenzoesäure hat unter den genannten Reaktionsbedingungen keinen mit der beschriebenen Messanordnung feststellbaren Einfluss auf die Chemilumineszenz, denn der Verlauf der I-t-Kurve entspricht innerhalb der Messgenauigkeit dem der Phthalhydrazid/ H_2O_2 + Wasserkurve (ABB. 11).

Phenol und Kaliumjodid schwächen beide (KJ etwas stärker als Phenol) die Strahlungsemission. Die Zugabe dieser Reagenzien verursacht einen sofortigen steilen Abfall der Intensität, wie es in den Abb. 12 und 13 gezeigt wird. Deutlicher sichtbar macht aber Tabelle 8 den Einfluss der Radikalfänger auf die Strahlungsintensität. Man sieht, dass auch beim Zugeben von Phenol oder KJ die Intensität nicht sofort auf das SEV-Dunkelstromniveau herabfällt, obwohl die molaren Konzentrationen von H_2O_2 und den Radikalfängern sich wie ungefähr 1 : 1000 verhalten.

Tabelle 8 : Der Einfluss von Radikalfängern auf die Strahlung

Reaktionszeit(sec)	Strahlungsintensität I(x 10^{-9} A) bei Zugabe von 2 ml			
	Wasser	Phenol	KJ	p-Aminobenzoesäure
10	4100	4050	4150	4150
20	1550	1150	940	1700
30	1000	590	390	970
60	220	140	36	160
120	14	3	0,6	10
180	1	-	-	1

III. Ergebnisse der spektrophotometrischen Untersuchungen.

1. Absorptionsspektren (*)

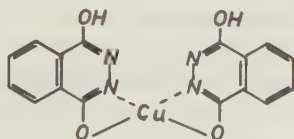
Sämtliche Absorptionsspektren wurden mit Hilfe eines Cary Recording-Spektrophotometers aufgenommen. Die farblose, alkalische Phthalsäurehydrazidlösung zeigt im ultravioletten Spektralbereich eine relativ starke Absorption. Um das System der Messung zugänglich zu machen, war es erforderlich, die Lösung, deren Konzentration normalerweise 10^{-2} Mol/L betrug, 1 : 100 zu verdünnen, so dass das Gemisch 10^{-5} - 10^{-4} molar an Phthalhydrazid war. Das Spektrum wurde im Gebiet von 2200 - 4000 Å untersucht. Es zeigt ein Maximum bei 3100 Å und eine wesentlich intensivere Absorptionsbande unterhalb von 2400 Å. Zwischen beiden Maxima liegt bei 2500 Å ein Minimum. Bei 2700, 2600 und 2250 Å befinden sich deutlich ausgeprägte Schultern.

In Abb. 14 wird die ultraviolette Extinktionskurve für eine $7.6 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung von Phthalsäurehydrazid in $1.5 \cdot 10^{-4}$ normaler Natronlauge dargestellt. Sie stimmt in ihren Grundzügen mit der von RADULESCU und ALEXA (55) gemessenen Extinktionskurve überein, wobei aber das im Cary-Gerät aufgenommene Spektrum eine bessere Auflösung erkennen lässt. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist die Extinktion der Konzentration proportional. Eine Variation der Phthalsäurehydrazidkonzentration macht sich also in einer Veränderung der Absorptionsintensität des Maximums bei $\lambda = 310 \text{ m}\mu$ bemerkbar. Beträgt der Gesamtgehalt an Hydrazid z.B. $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/L, so lässt sich noch eine Veränderung um $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/L feststellen.

Bei der Zugabe einer wässrigen Kupfersulfatlösung zu einem Phthalsäurehydrazidgemisch entsteht eine grüne Färbung, die sich mit der Erhöhung der Cu^{++} -Konzentration vertieft. Übersteigt das Molverhältnis von Cu : Phthalhydrazid den Wert 1:2, so fällt das braune, wasserhaltige Kupferoxyd aus.

(*) Die Messungen am Cary-Recording-Spektrophotometer wurden von Herrn cand. rer. nat. Mann im Institut für physikalische Chemie ausgeführt.

Nach RADULESCU und ALEXA entsteht ein Kupfer(II)-Komplex, wobei das Metallion von zwei Phthalsäurehydrazidmolekülen als Liganden in der angegebenen Art umgeben sein soll.



Das Extinktionsspektrum einer 10^{-3} molaren Lösung dieser Verbindung in absolutem Pyridin wurde von RADULESCU und ALEXA aufgenommen. Die wässrige, alkalische Lösung des grünen Komplexes ($\sim 10^{-3}$ molar) absorbiert im Gebiet von 550-800 m μ (nur bis 800 m μ untersucht). Dieses sichtbare Absorptionsspektrum besitzt bei 680 m μ ein flaches Maximum und bei 550 m μ ein Minimum. Unterhalb von 550 m μ erfolgt der Anstieg zum UV-Maximum bei 310 m μ . Der ultraviolette Teil der Extinktionskurve stimmt mit der Kurve des reinen Phthalsäurehydrazids überein.

Einen Begriff über die Stärke der Absorption in den beiden Spektralgebieten erhält man durch den Vergleich der molekularen dekadischen Extinktionskoeffizienten K. K berechnet sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz :

$$E = \log \frac{I_0}{I_d} = K \cdot c \cdot d \quad \begin{array}{l} c = \text{Konzentration (Mol/cm}^3\text{)} \\ d = \text{Schichtdicke (cm)} \end{array}$$

$$\text{zu } K = \frac{E}{c \cdot d} \quad (\text{Mol}^{-1} \text{ cm}^2)$$

Bei 310 m μ beträgt K, bezogen auf die Konzentration des Phthalsäurehydrazids, $5,7 \cdot 10^6$ (Mol $^{-1}$ cm 2), bei 680 m μ werden für K nur $1,7 \cdot 10^4$ (Mol $^{-1}$ cm 2) berechnet, wenn man auf die Cu $^{++}$ -Konzentration bezieht.

Die Zugabe von Wasserstoffperoxyd (Konzentration im Reaktionsgemisch 10^{-3} - 10^{-2} Mol/L) zu diesem Phthalhydrazid-Kupfersystem hat zur Folge, dass der Farbton von grün nach gelbbraun umschlägt. Genau wie die grüne Kupferkomplexlösung bleibt auch die klare gelbbraune Lösung längere Zeit vollkommen beständig (10 - 20 Stunden.).

Die Untersuchungen im Cary-Spektralphotometer ergaben, dass das Cu^{++} -Phthalhydrazidspektrum im Bereich von 380 - 740 m μ von einer neuen Absorptionsbande überlagert wird. In Abb. 15 werden die im sichtbaren Spektralbereich aufgenommenen Extinktionspektren des Phthalhydrazid-Komplexes und des Phthalhydrazid-Kupfer-Wasserstoffperoxyd-Systems wiedergegeben.

Eine Veränderung der Phthalhydrazidkonzentration kann, wie schon gesagt wurde, durch die Verfolgung der Extinktion bei 310 m μ festgestellt werden. Der Einfluss des Wasserstoffperoxyds auf das Phthalsäurehydrazid wurde unter extremen Bedingungen untersucht, weil ein deutlicher Messeffekt erzielt werden sollte. Aus diesem Grunde bewegte sich die H_2O_2 -Konzentration, im Gegensatz zu den Chemilumineszenzversuchen, in der Grössenordnung der des Phthalhydrazids und übertraf jene noch in einigen Fällen. Für diese Untersuchungen boten sich, weil im Cary-Photometer nur die UV-Spektren von 10^{-5} - 10^{-4} molaren Hydrazidsystemen aufgenommen werden konnten, zwei Arbeitsmethoden an :

- 1) Die Arbeit im verdünnten System, also Zugabe von H_2O_2 (ca. 10^{-4} m) zu dem verdünnten Hydrazidsystem (10^{-4} m) und anschliessende zeitliche Verfolgung des Extinktionspektrums.
- 2) Die Zugabe von H_2O_2 (bis zu 10^{-2} m) zu einer 10^{-2} molaren Phthalsäurehydrazidlösung, die erst unmittelbar vor der Messung im Spektralphotometer 1 : 100 verdünnt wird.

Bei der Arbeit in verdünnten Systemen konnte keine Veränderung des Absorptionsspektrums festgestellt werden. So zeigt Abb. 16 drei Aufnahmen des Spektrums des Reaktionsgemisches von 2,5 ml Phthalhydrazid ($7,3 \cdot 10^{-5}$ m) mit Cu^{++} ($7 \cdot 10^{-7}$ m) + 1 ml H_2O_2 ($4 \cdot 10^{-4}$ m), die 0,25, 3,5 und 15 Minuten nach der Zugabe des Peroxyds gemessen wurden. Die völlige Gleichheit dieser Spektren lässt den Schluss zu, dass sich unter diesen Reaktionsbedingungen die Konzentration des Phthalsäurehydrazids während der H_2O_2 -Zersetzung nicht geändert hat.

Arbeitet man nach der zweiten Methode und gibt 10 ml einer $2 \cdot 10^{-2}$ molaren H_2O_2 -Lösung zu 10 ml einer $1,65 \cdot 10^{-2}$ molaren alkalischen Phthalhydrazidlösung, deren Cu^{++} -Gehalt $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/L beträgt, so ändert sich im UV-Spektralgebiet die Extinktion während der ersten 20 Minuten auch nicht.

Nach 16 Stunden hat sich jedoch die Hydrazidkonzentration verringert, aus den Extinktionen errechnet sich die Abnahme zu $0.27 \cdot 10^{-4}$ Mol/L, das Verhältnis von umgesetzten H_2O_2 -Molekülen zu den oxydierten Hydrazidmolekülen beträgt also 10 : 2.7. Diese Ergebnisse werden durch die in Abb. 17 gezeigten UV-Spektren veranschaulicht.

Die Verfolgung der Phthalsäurehydrazidkonzentration durch die Messung der Extinktion bei $\lambda = 310 \text{ m}\mu$ ist nur dann richtig, wenn kein Produkt entsteht, das bei der gleichen Wellenlänge absorbiert. Aus diesem Grunde wurde das Absorptionsspektrum der Phthalsäure ($2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$) in Natronlauge ($1.6 \cdot 10^{-3} \text{ n}$) aufgenommen. Das Natriumphthalat absorbiert, wie in Abb. 18 zu sehen ist, sehr schwach im Wellenlängenbereich von 380 - 300 $\text{m}\mu$. Unterhalb von 240 $\text{m}\mu$ liegt eine intensive Absorptionsbande, bei 272 $\text{m}\mu$ wird ein Extinktionsmaximum angedeutet. Aus diesem Verlauf der Extinktionskurve geht hervor, dass die Anwesenheit von Phthalsäure - bis zu $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/L - die Messung der Phthalsäurehydrazidkonzentration durch die Verfolgung der Extinktion bei 310 $\text{m}\mu$ nur unwesentlich beeinflusst.

2. Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektren wurden in einem Spektralphotometer der Fa. C. Zeiss gemessen. Die Fluoreszenzbande einer alkalischen Phthalsäurehydrazidlösung liegt zwischen 400 und 600 $\text{m}\mu$, das Maximum bei 480 $\text{m}\mu$. Dieses Ergebnis stellt eine Bestätigung der Angaben von SPRUIT VAN DER BURG (43) dar. Wie in Abb. 19 gezeigt wird, haben geringe Zusätze von CuSO_4 (bis zu 10^{-5} Mol/L Hydrazidgemisch) keinen feststellbaren Einfluss auf das Fluoreszenzspektrum. Erst höhere Cu^{++} -Konzentrationen schwächen die Intensität der Fluoreszenzstrahlung im kurzwelligen Teil des Spektrums (400- 510 $\text{m}\mu$).

Die Intensität des Fluoreszenzmaximums ist linear abhängig von der Konzentration des Phthalsäurehydrazids, wenn diese nicht grösser als $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/L ist. Übersteigt sie aber diesen Wert, so tritt Konzentrationslöschung ein und die Intensität nimmt mit wachsender Hydrazidkonzentration rasch ab. In Tabelle 9 wurden die Messpunkte zusammengestellt, die zur Aufstellung der in Abb. 20 gezeigten Eichkurve dienen.

Die zeitliche Verfolgung der Phthalsäurehydrazidkonzentration während der H_2O_2 -Zersetzung mit Hilfe dieser Messmethode bestätigt das bei der Untersuchung der Absorptionsspektren gefundene Ergebnis. In relativ verdünnten Systemen konnte keine Veränderung des Hydrazidgehaltes beobachtet werden, eine evtl. Abnahme dieser Konzentration muss also kleiner als $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/L sein (die H_2O_2 -Konzentrationen lagen zwischen 10^{-5} - 10^{-4} Mol/L Reaktionsgemisch).

Erst bei der Verwendung von Wasserstoffperoxyd höherer Konzentration kann eine Verringerung des Phthalhydrazidgehaltes festgestellt werden. Wie in Tabelle 10 aber gezeigt wird, stehen diese Verluste in keinem Verhältnis zur zersetzten Peroxydmenge.

Ein längeres Einleiten von Sauerstoff in ein alkalisches Kupfer-Phthalsäurehydrazidgemisch bewirkt keine wahrnehmbare Veränderung der Fluoreszenzintensität, so dass angenommen werden kann, dass das Hydrazid nicht von molekularem Sauerstoff oxydiert wird. (Die Einwirkungszeit betrug ca. 3 Stunden).

Auch bei den Fluoreszenzmessungen wurde der Einfluss der durch eine Oxydation des Hydrazids entstehenden Phthalsäure untersucht. Die Fluoreszenzintensität einer $2 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung von Phthalsäure in $4 \cdot 10^{-2}$ molarer Natronlauge ist wesentlich schwächer als die einer Phthalhydrazidlösung. Bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge 366 m μ (Hg) muss die Empfindlichkeit des Spektralphotometers um das 10-fache gesteigert werden, damit überhaupt noch ein Messeffekt registriert werden kann. Das Fluoreszenzmaximum liegt unter diesen Versuchsbedingungen bei 490 m μ (Abb. 21). Da aber selbst eine $2 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung nur 1/100 der Fluoreszenzintensität des Phthalhydrazids zeigt, (eine Konzentrationslöschung wurde in dem Bereich $5 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/L nicht beobachtet) kann man auch bei dieser Meßserie den Einfluss der evtl. entstehenden Phthalsäure vernachlässigen.

Bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge 325 m μ wird das in Abb. 22 gezeigte Fluoreszenzspektrum gemessen, dessen Maximum bei 425 m μ liegt. (von ALBRECHT (1) wird 424 m μ angegeben.)

Tabelle 9 : Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität einer alkalischen Phthalhydrazidlösung

Konzentration Phthalhydrazid Mol/L	Intensität bei 480 mμ Skalenteile
$8 \cdot 10^{-3}$	20,0
$6 \cdot 10^{-3}$	27,6
$4 \cdot 10^{-3}$	38,5
$3 \cdot 10^{-3}$	43,4
$2 \cdot 10^{-3}$	44,6
$1 \cdot 10^{-3}$	35,2
$9 \cdot 10^{-4}$	33,2
$8 \cdot 10^{-4}$	29,6
$6 \cdot 10^{-4}$	24,2
$3 \cdot 10^{-4}$	10,7
$1 \cdot 10^{-4}$	4,2

Tabelle 10 : Zeitliche Verfolgung der Konzentration des Phthalsäurehydrazids bei der Einwirkung von H_2O_2

Δ Phthalhydrazid = oxydiertes Hydrazid

Konzentration (Mol/L Reaktionsgemisch)

Phthalhydrazid	Cu^{++}	H_2O_2	Δ Phthalhydra- zid	Reaktions- zeit (Min.)
$5.00 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$0.10 \cdot 10^{-3}$	22
$3.20 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$0.03 \cdot 10^{-3}$	30
$1.25 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$0.50 \cdot 10^{-3}$	30
$4.00 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$2.00 \cdot 10^{-5}$	60
$4.00 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-5}$	60

IV. Manometrische Untersuchungen in der Warburg-Apparatur

1. Allgemeines zur manometrischen Messmethode

Das Reaktionsgefäß, das mit einem Manometer verbunden ist, ist während des Versuches völlig von der Atmosphäre abgeschlossen. Das Volumen wird durch den Meniskus der Sperrflüssigkeit in der Manometerkapillare begrenzt. Entwickelt sich im Reaktionsgefäß ein Gas, so sinkt die Flüssigkeit in der mit dem Gefäß verbundenen Manometerkapillare. Da der Druck bei konstantem Volumen gemessen werden soll, muss der Flüssigkeitsspiegel in der Kapillare auf die Ausgangsmarke wieder eingestellt werden. Es wird die Verschiebung der Sperrflüssigkeit in der oben offenen Kapillare, bezogen auf die Anfangsstellung des Meniskus, abgelesen und die nicht-korrigierte manometrische Differenz erhalten. Um Störungen zu erfassen, die durch eine Änderung des äusseren Luftdruckes oder durch eine Temperaturveränderung im Thermostatenbad eintreten können, lässt man bei jedem Versuch ein sog. Thermobarometer mitlaufen, das nur die Druckänderungen anzeigt, die von diesen Einflüssen herrühren. Aus der am Manometer abgelesenen und mit dem Wert des Thermobarometers korrigierten Druckdifferenz in mm Sperrflüssigkeit (= h korrigiert) errechnet sich durch Multiplikation mit der Gefäßkonstanten k die entwickelte Gasmenge x zu :

$$x \text{ (} \mu\text{l) } = k \cdot h$$

Die Gasmenge x wird in μl oder ml angegeben, bezogen auf Normalbedingungen (760 mm Hg und 0°C). Die Gleichung leitet sich aus den Gasgesetzen ab; Näheres wird in dem Buch von UMBREIT (56) beschrieben. Die Konstante k hat folgenden Wert :

$$k = \frac{V_g \cdot \frac{273}{T} + V_f \cdot \alpha}{P_0}$$

dabei bedeuten :

V_g = Gasvolumen im Reaktionsraum einschl. des Volumens der mit dem Gefäß verbundenen Manometerkapillare bis zur Ausgangsmarke. Es ergibt sich aus dem gesamten Volumen der leeren Küvette mit dem Volumen der Kapillare, abzüglich der Volumina der eingefüllten Flüssigkeitsmengen und des Verdrängungsvolumens der magnetischen Einsatzgefäße.

V_f = Volumen der in das Reaktionsgefäß eingefüllten Flüssigkeitsmenge in μl .

$$P_0 = \text{Normaldruck} = 760 \text{ mm Hg} = 10332 \text{ mm Wassersäule}$$
$$= 10388 \text{ mm Flüssigkeitssäule der}$$
$$\text{Manometersperrflüssigkeit}$$
$$(\rho = 0.9946 / 20^\circ).$$

T = Temperatur im Reaktionsgefäß in °K

α = Bunsenscher Absorptionskoeffizient in ml Gas/ml Flüssigkeit.

2. Versuchsausführung

In das Reaktionsgefäß wurden immer 4 ml der alkalischen Phthalhydrazidlösung gegeben, das magnetische Einsatzgefäß enthielt 0,3 ml Wasserstoffperoxyd. Die Versuchstemperatur betrug in allen Fällen 22°C. Hatte sich der Temperaturangleich vollzogen, so wurde die Reaktion gestartet, indem man den Magnet, der das Einsatzgefäß in vertikaler Lage hielt, abzog. In bestimmten Zeitintervallen erfolgte gleichzeitig das Einstellen und Ablesen der Versuchs- und Thermomanometer.

Die Gefäßkonstanten errechneten sich nach der oben angegebenen Gleichung aus den von den Herstellerfirmen genannten Werten der Volumina der Reaktions- und Einsatzgefäße und des Manometervolumens bis zur Ausgangsmarke sowie den Werten, die durch die Versuchsbedingungen gegeben werden (V_f , T , α).

3. Ergebnisse

Den Anfang der Versuchsreihen bildeten Untersuchungen, die der Ermittlung der Messgenauigkeit der manometrischen Sauerstoffbestimmungsmethode dienten. Zu diesem Zweck wurde eine $5 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung von Phthalhydrazid in $1 \cdot 10^{-2}$ normaler NaOH, deren Cu^{++} -Gehalt $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/L betrug, mit 0,3 ml H_2O_2 ($2 \cdot 10^{-2}$ m) behandelt. Die Konzentration der Wasserstoffperoxydlösung war cerimetrisch bestimmt worden. Das Reaktionsgemisch enthielt also zu Reaktionsbeginn $6 \cdot 10^{-6}$ Mol H_2O_2 . Bei der katalytischen Zersetzung entstehen 0,5 Mol O_2 aus 1 Mol H_2O_2 , das bedeutet, dass die vollständige Zersetzung der $6 \cdot 10^{-6}$ Mol H_2O_2 $67 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ ml = 67,2 μl Sauerstoff liefern sollte. Die Versuche ergaben, wie Tabelle 11 zeigt, dass dieser Wert nahezu erreicht wird.

Das Messergebnis lautet $66.6 \pm 0.6 \mu\text{l O}_2$.

Die zeitliche Verfolgung der entwickelten Sauerstoffmenge liefert Ergebnisse, die - besonders am Anfang der Reaktion - grösseren Schwankungen unterworfen sind, wie ebenfalls aus Tabelle 11 ersichtlich ist. Wahrscheinlich treten beim Ausfliessen der Wasserstoffperoxydlösung aus den Einsatzgefäßen geringfügige Verzögerungen auf, die diese Schwankungen verursachen.

In Abb. 23 wurde die Menge des entstandenen Sauerstoffes (μl) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass die O_2 -Entwicklung relativ langsam einsetzt und später etwas stärker wird. Der Endwert wird nach einer Dauer von ca. 18 - 20 Minuten erreicht, die Hauptentwicklung findet zwischen der 2. und 10. Minute statt (ca. 75 %).

Die Variation der H_2O_2 -Konzentration - die zugesetzte H_2O_2 -Menge wurde von $8.05 - 1.61 \cdot 10^{-6}$ Mol variiert - erbrachte auch, dass die manometrisch bestimmten O_2 -Werte mit den "theoretischen" Sauerstoffmengen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Mit der Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration nimmt die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung zu. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in der Tabelle 12 und in der Abb. 24 festgehalten.

Die zeitlich parallele Verfolgung von entwickelter O_2 -Menge und Chemilumineszenzintensität ergab, dass die Gasentwicklung wesentlich langsamer erfolgt als die Intensität der Strahlung abklingt. In den in Tabelle 13 angegebenen Beispielen wird gezeigt, dass 3 Minuten nach Reaktionsbeginn 23 bzw. $7.9 \mu\text{l}$ O_2 entstanden sind, das sind 34 bzw. 5,8 % der Gesamtmenge; die Strahlungsintensität beträgt zu diesem Zeitpunkt aber nur noch $\sim 0,5$ bzw. 8,6 % der Intensität des Strahlungsmaximums. Die Abb. 25 und 26 zeigen für zwei Beispiele den zeitlichen Verlauf der O_2 -Entwicklung und der Strahlungsintensität.

Ohne Cu^{++} entwickelt sich der Sauerstoff sehr langsam. Nach ca. 4 Stunden hatten sich erst ungefähr 15 % der berechneten Menge gebildet. Die Strahlungskurve für diese Reaktion zeigt am Anfang ein kurzzeitiges Maximum, danach fällt die Intensität auf ein fast konstantes Strahlungsniveau ab (siehe Abb. 27).

Da die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung nicht mit der der H_2O_2 -Zersetzung übereinzustimmen braucht, war es notwendig, die Wasserstoffperoxydkonzentration im Reaktionsgemisch zeitlich zu verfolgen. Die durch Kupfer katalysierte Zersetzungsreaktion in alkalischem Medium musste deshalb zu einem bestimmten Zeitpunkt gestoppt und das restliche H_2O_2 bestimmt werden. Man erreichte dieses Ziel durch die Zugabe von 0,3 ml Katalase ($1.5 \cdot 10^{-5} g$) in Kaliumdihydrogenphosphatpuffer (pH 4.9). - Für diese Versuche wurden Reaktionsgefäße verwendet, die zwei magnetische Einsatzgefäße aufnehmen konnten. - Der Pufferzusatz bewirkte, dass der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf pH 6.5 - 6.8 fiel. In diesem Bereich wurde der durch Phthalhydrazid- Cu^{++} katalysierte H_2O_2 -Zerfall weitestgehend abgestoppt, gleichzeitig konnte sich aber die Wirkung der zugesetzten Katalase (spezifische Aktivität : 27 000 Einheiten /mg) voll entfalten.

Über die Wirksamkeit der Katalase geben Abb. 28 und Tabelle 14 Auskunft. Bei diesen Versuchen wurde H_2O_2 zu einem Gemisch von Phthalhydrazid-Katalase-Phosphatpuffer (pH 6.5) gegeben. Im Vergleich zu der durch Phthalhydrazid- Cu^{++} katalysierten Reaktion läuft diese Zersetzung wesentlich schneller ab. Die Katalase-Reaktion ist nach ca. 10 Minuten beendet, zu diesem Zeitpunkt sind erst ca. 50 % des Sauerstoffes der Cu^{++} -Reaktion entstanden.

Die H_2O_2 -Bestimmungen ergaben, dass in allen Fällen $O_2 (Cu^{++}) + O_2 (Katalase) = O_2 (theoretisch)$ ist. Daraus geht hervor, dass die Geschwindigkeit der Sauerstoffentstehung mit der der H_2O_2 -Zersetzung übereinstimmen muss.

In Tabelle 14 werden diese Ergebnisse an einigen Beispielen gezeigt.

4. Ergebnis der photochemischen Untersuchungen :

Durch die Bestrahlung des Phthalhydrazid/ NaOH - Cu^{++} - H_2O_2 -Reaktionsgemisches mit dem Licht einer 40 W Glühlampe wird die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyd im Vergleich zur Dunkelreaktion erhöht. Die Messwerte und Zersetzungskurven der Hell- und Dunkelreaktion werden für die Zersetzung von $1.17 \cdot 10^{-5}$ Mol H_2O_2 in einer $1 \cdot 10^{-2}$ molaren Phthalhydrazidlösung, die $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/L Cu^{++} enthält, in Tabelle 15 und in Abb. 30 gezeigt.

Tabelle 11 : Zeitliche Verfolgung der O_2 -Entwicklung während der H_2O_2 -Zersetzung.

Messgenauigkeit der manometrischen Methode

(4.0 ml Phthalhydrazid ($5 \cdot 10^{-3} m$) / NaOH ($1 \cdot 10^{-2} n$) / $CuSO_4$ ($1 \cdot 10^{-5} m$) + 0.3 ml H_2O_2 ($2 \cdot 10^{-2} m$)

Theoretische O_2 -Menge : 67.2 μl

Reaktionszeit (Min.)	Entwickelte O_2 -Menge in μl			
	1	2	3	4
0.5	-	-	1.5	1.6
1.0	-	3.2	5.8	3.2
1.5	-	-	10.2	7.2
2.0	-	9.5	16.0	12.7
2.5	-	-	20.4	17.5
3	12.8	18.3	25.4	23.0
4	21.0	28.6	35.8	35.0
5	36.0	37.4	42.8	42.2
6	45.0	44.5	48.0	50.0
7	47.4	50.8	51.8	54.0
8	51.8 [*]	54.0	57.6	58.0
9	57.0	58.0	60.7	60.4
10	62.3	60.5	62.3	62.0
12	63.9	62.8	64.5	64.5
14	65.3	64.5	65.3	66.0
16	66.0	-	65.8	-
18	66.9	66.0	66.2	66.6
20	67.5	66.0	66.2	66.7
Endwert	67.5	66.0	66.2	66.7

Mittelwert : $66.6 \pm 0.6 \mu l$

Tabelle 12 : Zeitliche Verfolgung der O_2 -Entwicklung bei der H_2O_2 -Zersetzung.

Variation der H_2O_2 -Konzentration

(4 ml Phthalhydrazid ($1 \cdot 10^{-2} m$) / NaOH ($2 \cdot 10^{-2} m$)
/ $CuSO_4$ ($1 \cdot 10^{-5} m$) + 0.3 ml H_2O_2) T : $22^\circ C$.

Reaktionszeit (Min.) Entwickelte O_2 -Menge in μl (Mittelwerte)

	1	2	3	4	5
0.5	2.2	2.3	2.2	2.2	1.6
1.0	5.1	3.8	5.4	3.8	2.4
1.5	10.9	9.0	10.9	6.8	2.4
2.0	15.2	15.0	15.2	-	4.0
2.5	22.5	21.0	18.9	13.5	6.4
3.0	27.6	27.0	24.0	16.5	7.2
3.5	32.6	33.0	30.0	18.8	9.0
4	40.6	39.8	32.0	20.2	10.4
5	51.5	48.0	33.4	22.5	-
6	62.5	55.6	37.1	-	15.2
7	69.0	59.4	37.8	26.2	16.8
8	74.8	62.0	40.7	27.8	17.6
9	79.9	66.0	41.4	27.8	17.6
10	82.0	67.0	41.8	28.6	18.8
12	84.2	67.0	42.2	28.6	-
14	86.5	67.0	42.2	28.6	19.2
15	-	67.0	-	-	19.2
16	88.0	67.0	-	-	19.2
20	88.0	67.0	42.2	28.6	19.2
Endwert :	88.0	67.0	42.2	28.6	19.2
Theoret. Wert:	90.0	72.0	45.0	27.0	18.0
H_2O_2 :	8.04	6.42	4.02	2.41	$1.61 \times 10^{-6} \text{ Mol}$

Tabelle 13 : Zeitliche parallele Verfolgung der Strahlungsintensität und der entwickelten O₂-Menge

Reaktionszeit (Min.)	Entwickelte O ₂ -Menge in μ l		Strahlungsintensität (A)	
	1	2	1	2
0.25	-	-	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
1	3.2	2.4	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
2	12.7	4.8	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
3	23.0	7.9	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
4	35.0	11.9	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
5	42.2	16.7	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
6	50.0	19.1	-	$2,2 \cdot 10^{-6}$
8	58.0	29.4	-	$1,8 \cdot 10^{-6}$
10	62.0	40.5	-	$1,6 \cdot 10^{-6}$
12	64.4	50.1	-	$1,4 \cdot 10^{-6}$

	Reaktion 1	2
4,0 ml Phthalhydrazid	$5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$1,3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
NaOH	$1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
CuSO ₄	$1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$8,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
+ 0,3 ml H ₂ O ₂	$2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	$4,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
Theoretische Menge O ₂	67.2 μ l	134.4 μ l

Tabelle 14 : H₂O₂-Bestimmung durch Katalasezusatz

Reaktionszeit (Min.)	Entwickelte O ₂ -Menge in μ l				
	1	2	3	4	5
0.5	0.8	14.3	0.8	0.8	-
1.0	2.4	30.7	-	2.4	1.6
1.5	4.8	42.8	4.1	-	-
2.0	6.4	-	-	4.0	7.9
2.5	9.6	60.6	10.5	-	11.1*
3	12.8	66.3	12.9	10.5	33.4
4	15.2	74.9	17.8*	17.8	65.9
5	22.4	79.9	31.6	22.2*	80.3
6	28.0	84.9	63.0	50.1	85.9
8	38.5	87.0	86.5	72.9	94.1
10	47.3	90.6	90.7	82.6	94.1
12	51.3	92.8	91.5	94.0	-
14	59.3	92.8	92.2	94.0	-
18	72.1	-	-	-	-
22	79.3	-	-	-	-
30	86.7	-	-	-	-
40	90.5	-	-	-	-
Endwert :	90.5	92.8	92.2	94.0	94.1

1. 4 ml Phthalhydrazid (1.10^{-2} m) / NaOH (2.10^{-2} m)
Cu⁺⁺ (1.10^{-5} m) + 0.3 ml H₂O₂ ($2.7.10^{-2}$ m)
Theoretische O₂-Menge : 91 μ l
2. wie 1, aber Zusatz von 0.3 ml Katalase ($1.5.10^{-5}$ g)
vorgelegt.
- 3-5. wie 2, aber Katalase zum Zeitpunkt t = t* zugesetzt.

Tabelle 15 : Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen
 (4 ml Phthalhydrazid ($1 \cdot 10^{-2}$) / NaOH ($2 \cdot 10^{-2}$ m)
 CuSO₄ ($1 \cdot 10^{-5}$ m) = 0.3 ml H₂O₂ ($3 \cdot 9 \cdot 10^{-2}$ m)
 Theoretische O₂-Menge : 131 µl.

Reaktionszeit (Min.)	Entwickelte O ₂ -Menge (µl)			
	<u>Dunkelreaktion</u>		<u>Hellreaktion</u>	
0.5	1.5	2.2	3.0	6.6
1.0	5.3	4.4	6.0	12.4
1.5	7.5	11.7	15.0	16.8
2	13.5	14.6	21.0	26.3
2.5	20.3	20.4	30.7	31.4
3	25.6	29.9	37.6	38.7
4	42.1	45.2	57.2	56.2
5	56.4	57.7	73.7	74.5
6	69.2	71.6	88.7	89.9
8	93.2	92.0	108.3	111.7
10	107.5	107.4	121.1	120.5
12	117.3	118.3	127.1	127.5
14	121.8	121.7	127.8	128.6
18	124.8	126.3	130.1	132.2
20	128.6	127.8	130.1	132.2
Endwert :	128.6	129.3	130.1	132.2

V. Chemilumineszenz des Systems : Phthalhydrazid/ $\text{CuSO}_4 + \text{O}_2$

1. Qualitative Versuche :

Beim Einleiten von Sauerstoff in eine Phthalhydrazidlösung (10^{-2}m), deren Alkalinormalität 2.10^{-2}n beträgt, wird eine schwache, kaum feststellbare Chemilumineszenz registriert. Die Intensität des SEV-Stromes liegt bei $(3.5 \pm 1.0).10^{-9}\text{A}$, die des SEV-Dunkelstromes bei $2.5 \pm 1.0).10^{-9}\text{A}$. Die Zugabe einer verdünnten Kupfersulfatlösung (1.10^{-5}m) hat zur Folge, dass die Intensität sofort steil zu einem Maximum ansteigt, um im weiteren Verlauf langsamer wieder abzufallen. Der Kurvenverlauf ist also völlig identisch mit dem der H_2O_2 -Reaktion.

Leitet man vor der Zugabe des CuSO_4 und während der gesamten Versuchsdauer Stickstoff in das Reaktionsgemisch ein, so ist die Lumineszenz wesentlich geringer. Ihre Intensität hängt von der Stickstoffvorbehandlung ab, also von der Menge des im System zurückgebliebenen Sauerstoffes. Sie steigt aber an, wenn der Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt wird.

Im Folgenden soll der Einfluss der Phthalhydrazid-, der Kupfersulfat- und der NaOH-Konzentration auf den Verlauf der Intensitäts-Zeit-Kurve und auf die Lichtausbeute geschildert werden. Für diese Versuche wurden immer 8 ml alkalisches Phthalhydrazid vorgelegt, die mit 2 ml CuSO_4 -Lösung versetzt wurden. Während der gesamten Versuchsdauer wurde ein gleichmässiger Sauerstoffstrom in die Küvette eingeleitet.

2. Variation der CuSO_4 -Konzentration

Wird die Konzentration der zugesetzten Kupfersulfatlösung erhöht, so nimmt die Intensität des Strahlungsmaximums ebenfalls zu, die Dauer der Lichtemission verkürzt sich aber, so dass die Lichtausbeute (= Flächenintegral) gleich bleibt. Das bedeutet, dass auch in der "Sauerstoff"-Reihe eine Variation des CuSO_4 sich nur auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt. Setzt man nur geringe Mengen Kupfersulfat zu, so sinkt die Strahlungsintensität nach dem Überschreiten des Maximalwertes nicht auf das Dunkelstromniveau ab, sondern auf ein nahezu konstantes, etwas über dem Dunkelstrom liegendes Intensitätsniveau (ΔI) : $1 - 2.10^{-9}\text{A}$).

Wird nach dem Ablauf der Strahlungsreaktion noch zusätzlich CuSO_4 in das Reaktionsgemisch gegeben, so steigt die Intensität nicht wieder an.

Für einige Cu^{++} -Konzentrationen sind die Versuchsergebnisse in Tabelle 17 zusammengestellt worden.

3. Variation der Phthalhydrazid-Konzentration

Die Konzentration des Phthalhydrazids wurde variiert unter Konstanthaltung sämtlicher anderen Parameter, also auch der NaOH-Konzentration. Da aber das Hydrazid in Natronlauge gelöst wird, bedeutet eine Veränderung des Phthalhydrazidgehaltes auch eine Veränderung der OH-Ionenkonzentration und des pH-Wertes. Deshalb muss man bei den Ergebnissen der Phthalhydrazidreihe diesen Einfluss berücksichtigen.

Wie aus Tabelle 16 hervorgeht, ändert sich der Verlauf der Strahlungskurve, die Zahl der emittierten Photonen bleibt aber konstant, wenn die Hydrazidkonzentration variiert wird. Für $1.5 \cdot 10^{-2}$ Mol/L Phthalhydrazid weicht das Integral der I-t-Kurve von dem der niedrigeren Konzentration ab, hier macht sich der Einfluss der pH-Verringerung bemerkbar.

4. Einfluss der Alkalität

Mit steigender NaOH-Konzentration wird sowohl die Intensität des Strahlungsmaximums als auch die Gesamtstrahlungsausbeute geschwächt. Ein Teil der Ergebnisse dieser Versuchsreihe wird in Tabelle 18 wiedergegeben.

Tabelle 16 : Phthalhydrazid-Sauerstoff-Versuche

Phthalhydrazid-Variation

NaOH : $2 \cdot 10^{-2}$ n; CuSO_4 : $1 \cdot 10^{-5}$ m; T : 30°C .

Phthalhydrazid-Konzentration Mol/L	Intensität des Strahlungsmaximums (A)	Dauer der Strahlung (Min.)	Strahlungsausbeute (A sec)
$1.5 \cdot 10^{-2}$	$(7.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	10	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
$1.25 \cdot 10^{-2}$	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	6	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
$1.0 \cdot 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	4	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$

Tabelle 17 : Phthalhydrazid-Sauerstoff-Versuche
CuSO₄-Variation

Phthalhydrazid : $(1.25 \cdot 10^{-2} \text{ m})$, NaOH : $2 \cdot 10^{-2} \text{ n}$
T : 20°C.

Konzentration CuSO ₄ (Mol/L)	Intensität des Strahlungsmaximums (A)	Dauer der Hauptstrahlung (Min.)	Rest- (x) strahlung ΔI (A)
$1 \cdot 10^{-6}$	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$	17	$3 \cdot 10^{-9}$
$2 \cdot 10^{-6}$	$(6.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-8}$	12	$3 \cdot 10^{-9}$
$4 \cdot 10^{-6}$	$(1.2 \pm 0.05) \cdot 10^{-7}$	7	$1 \cdot 10^{-9}$
$6 \cdot 10^{-6}$	$(1.35 \pm 0.03) \cdot 10^{-7}$	5	-
$8 \cdot 10^{-6}$	$(1.4 \pm 0.05) \cdot 10^{-7}$	4	-
$1 \cdot 10^{-5}$	$(1.52 \pm 0.02) \cdot 10^{-7}$	3	-

(x Reststrahlung = Intensität nach Ablauf der
Hauptstrahlung

Tabelle 18 : Phthalhydrazid-Sauerstoff-Versuche
NaOH-Variation

Phthalhydrazid : $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/L}$
CuSO₄ : $1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$ T : 30°C.

Konzentration NaOH (Mol/L)	Intensität des Strahlungsmaximums (A)	Dauer der Strahlung (Min.)	Strahlungs- ausbeute (A sec)
$1.5 \cdot 10^{-2}$	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	5,5	$1.6 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^{-2}$	$(1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$	4,0	$8 \cdot 10^{-5}$
$2.5 \cdot 10^{-2}$	$(1.10 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$	2,5	$6 \cdot 10^{-5}$
$3.5 \cdot 10^{-2}$	$(7.75 \pm 0.05) \cdot 10^{-6}$	4	$4.2 \cdot 10^{-5}$

VI. Die Chemilumineszenz bei vergleichbaren Konzentrationen der Reaktionspartner

1. Ergebnisse der Vorversuche

In den oben beschriebenen Versuchsreihen verhielt sich die Konzentration des Phthalhydrazids zu der des Wasserstoffperoxyds wie $10^5 - 10^3 : 1$. Reaktionen mit einem höheren H_2O_2 -Gehalt konnten nicht untersucht werden, weil die Empfindlichkeit der Messanordnung trotz einer Drosselung der Betriebsspannung des Photomultipliers zu gross war, um die starke Lichtemission zu messen. Aus diesem Grunde wurde in den Vorversuchen bei der stufenweisen Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration gleichzeitig der Hydrazidgehalt verkleinert. Es zeigte sich, dass messbare Effekte dann erzielt werden, wenn die Konzentration der Reaktionspartner ungefähr 10^{-4} Mol/L beträgt.

Die luftgesättigte, alkalische Phthalhydrazidlösung wurde schon eine Stunde vor Reaktionsbeginn mit der entsprechenden Menge Kupfersulfat versetzt. Dadurch konnte der störende Einfluss der beschriebenen Sauerstoffreaktion (V) ausgeschaltet werden. Das H_2O_2 -freie Reaktionsgemisch zeigte bei der Behandlung mit Sauerstoff keine Lichtemission. Die Verkleinerung der Phthalhydrazidkonzentration bewirkt eine Veränderung der Strahlungskurve. Auch hier erfolgt bei der Zugabe des H_2O_2 ein Intensitätsanstieg des SEV-Stromes, das Strahlungsmaximum wird aber erst 1,5 - 4 Minuten nach dem Reaktionsbeginn erreicht (vorher 6 - 20 sec). Im Gegensatz zu den zuerst beschriebenen Versuchen wird die Strahlungsintensität der H_2O_2 -Reaktion durch Sauerstoff erhöht. Bei den folgenden Versuchen leitete man immer Sauerstoff durch eine Kapillare in das Phthalsäurehydrazid- H_2O_2 -Gemisch ein, dadurch konnten die Messergebnisse gut reproduziert werden.

2. Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der H_2O_2 -Konzentration

In dieser Versuchsreihe wurden die Konzentrationen des Phthalhydrazids ($1.5 \cdot 10^{-6}$ Mol/10 ml Reaktionsgemisch) und des Kupfers ($1.28 \cdot 10^{-7}$ Mol/10 ml) konstant gehalten, während die eingesetzte Wasserstoffperoxydkonzentration von $1.1 \cdot 10^{-5}$ - $2.2 \cdot 10^{-7}$ Mol /10 ml variiert wurde. Die Strahlungsausbeute,

gemessen an der Intensität des Strahlungsmaximums, erhöht sich mit steigender H_2O_2 -Konzentration. Einige Werte dieser Versuchsreihe wurden in Tabelle 19 zusammengestellt.

3. Variationen der Phthalsäurehydrazid-Cu-Konzentration

Innerhalb dieser Messreihe blieb das Konzentrationsverhältnis von Phthalsäurehydrazid zu Kupfer konstant, während die absoluten Konzentrationen verändert wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung dieser Konzentrationen eine Verbesserung der Lichtausbeute zur Folge hat. Eine Proportionalität zwischen Hydrazidgehalt und Strahlungsintensität konnte jedoch nicht festgestellt werden. - Einen Überblick über diese Untersuchungen gibt Tab. 20.

4. Variation der Cu^{++} -Konzentration

Die Erhöhung der Cu^{++} -Konzentration hat eine Verkleinerung der Phthalhydrazid-Konzentration zur Folge, wenn deren Ausgangsmenge in allen Fällen die gleiche ist, da ein Cu^{++} -Ion zwei Phthalsäurehydrazidmoleküle komplex bindet.

Es soll also die Beeinflussung der Strahlungsintensität untersucht werden, die durch eine Erhöhung der Konzentration des Kupferkomplexes bei einer gleichzeitigen Herabsetzung der "freien" Phthalhydrazid-Konzentration hervorgerufen wird. Ganz im Gegensatz zu den zuerst beschriebenen Chemilumineszenzversuchen, wo die Intensität des Strahlungsmaximums mit steigendem Cu^{++} -Gehalt erhöht wird, führt in dieser Versuchsreihe die Erhöhung der Cu^{++} -(Komplex)-Konzentration zu einer Verminderung der Strahlungsausbeute, wie aus den Angaben in Tabelle 21 entnommen werden kann.

Tabelle 19: Variation der H_2O_2 -Konzentration

Phthalsäurehydrazid: $1.5 \cdot 10^{-6}$ Mol/ 10 ml
 NaOH: $3.2 \cdot 10^{-6}$ Mol/10 ml; Cu^{++} : $1.28 \cdot 10^{-7}$ Mol/10 ml.

H_2O_2 -Konzentration Mol/ 10 ml	$\left[\begin{array}{c} H_2O_2 \\ \text{Hydrazid} \end{array} \right]$	Strahlungsintensität des Maximums (A) $\Delta I = I - I_0$
$1.1 \cdot 10^{-5}$	7.34	$7.0 \cdot 10^{-6}$
$2.2 \cdot 10^{-6}$	1.47	$7.0 \cdot 10^{-7}$
$1.1 \cdot 10^{-6}$	0.73	$2.2 \cdot 10^{-7}$
$2.2 \cdot 10^{-7}$	0.15	$1.1 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 20 : Variation der Phthalhydrazid-Cu-Konzentration

Konzentration		$I_{\max}$ (A)	
Phthalhydrazid	Cu^{++}	für die Umsetzung von	
Mol/10 ml	Mol/10 ml	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$ Mol H_2O_2 /10ml
$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$
$7,5 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 21 : Variation der Cu^{++} -Konzentration

Phthalhydrazid : $7,5 \cdot 10^{-6}$ Mol/10 ml
 H_2O_2 : $2,2 \cdot 10^{-7}$ Mol/10 ml

Cu^{++} -Konzentration	$I_{\max}$
(Mol/10 ml)	(Ampere)
$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$6,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

VII. Untersuchungen im Elektronen-Spin-Resonanz-Spektrometer (*)

Die Prüfung auf Radikale erfolgte in einem ESR-Spektrometer mit 100 KHz-Modulation (Fa. Bruker-Physik AG.). Sämtliche Messungen verliefen negativ, es konnten keine paramagnetischen Zwischenprodukte festgestellt werden. Bei den Untersuchungen kamen zwei verschiedene Arbeitsmethoden zur Anwendung.

Die beiden Reaktionslösungen, das alkalische Phthalsäurehydrazidgemisch und die Wasserstoffperoxydlösung, wurden getrennt in das sich im Resonator befindliche Reaktionsgefäß gerückt, in welchem die Reaktion stattfand. (Flow-Methode). Die Konzentrationen, berechnet auf das Reaktionsgemisch, betrugen : $3,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/L Phthalhydrazid, $7 \cdot 10^{-3}$ Mol/L NaOH, $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/L Cu^{++} und $1,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/L H_2O_2 .

Nach der zweiten Methode gab man die Komponenten schon vor der Untersuchung im ESR-Spektrometer zusammen, entnahm dem Reaktionsgemisch in bestimmten Zeitintervallen Proben, die in flüssigem Stickstoff abgekühlt und eingefroren wurden.

Auch der Phthalhydrazid- Cu^{++} -Komplex erzeugt im ESR-Spektrometer keine Resonanzstelle.

(*) Die Untersuchungen im ESR-Spektrometer wurden von Herrn Dipl.-Phys. Huster ausgeführt.

VIII. Zusammenfassung einiger qualitativer Chemilumineszenz-
Untersuchungen an verschiedenen Systemen mit
Phthalhydrazidzusatz.

1. Katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch Palladium

Bei der Zugabe von Wasserstoffperoxyd ($2 \cdot 10^{-7}$ Mol) zu einer alkalischen, $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung von Phthalhydrazid, die ca. $3 \cdot 10^{-5} \%$ kolloidales Palladium (nach Paal) enthielt, wurde ein Strahlungsblitz von sehr kurzer Dauer beobachtet. Die Intensität im Maximum entsprach dem 500-fachen SEV-Dunkelstrom.

2. $K_4Fe(CN)_6 + H_2O_2$

Behandelt man eine alkalische, $1 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von Kaliumhexacyanoferrat (II) mit H_2O_2 ($2 \cdot 10^{-5} m$), so kann mit der beschriebenen Messanordnung weder unter einer Stickstoff- noch unter einer Sauerstoffatmosphäre eine Lichtemission festgestellt werden. In Gegenwart von Phthalhydrazid ($5 \cdot 10^{-3} m$) dagegen entsteht bei der Zugabe von Wasserstoffperoxyd ein kurzzeitiges Strahlungsmaximum (ca. 1000-facher SEV-Dunkelstrom).

Die Intensität ist 10 Sekunden nach Reaktionsbeginn auf ein nahezu konstantes Niveau gefallen (ca. 5-facher SEV-Dunkelstrom). Die Strahlungsreaktion zeigt unter diesen Bedingungen keinen wahrnehmbaren Sauerstoffeinfluss. Die Form der I-t-Kurve entspricht der der Reaktion von alkalischem Phthalhydrazid mit H_2O_2 bei Abwesenheit von Cu^{++} .

3. $K_3Fe(CN)_6 + H_2O_2$

Bei der Umsetzung von Wasserstoffperoxyd mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung wird eine Lichtemission beobachtet. Die Intensität dieser Strahlung ist u.a. abhängig von der H_2O_2 -Konzentration.

Bei Anwesenheit von Phthalsäurehydrazid erhöht sich die Strahlungsausbeute ungefähr um das 100-fache. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass schon die Zugabe von Kaliumferricyanid zu einer alkalischen Phthalsäurehydrazidlösung, durch die Sauerstoff geleitet wird, eine starke, langandauernde Chemilumineszenz hervorruft.

Die Intensität der Strahlung erreichte im Maximum den ca. 1000-fachen SEV-Dunkelstrom, wenn $7.6 \cdot 10^{-5}$ Mol Phthalhydrazid mit $2 \cdot 10^{-6}$ Mol $K_3Fe(CN)_6$ reagierten.

4. NaClO

Auch die Reaktion von Natriumhypochlorit mit Phthalhydrazid verursacht eine sehr starke Chemilumineszenz. Bei der Umsetzung von 8 ml einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung von Phthalhydrazid mit 1 ml NaClO ($8 \cdot 10^{-5} M$) entsteht ein Strahlungsblitz, dessen Maximalintensität 10 000 x höher liegt als das SEV-Dunkelstromniveau.

5. Fe (II)-EDTA + H₂O₂

Die Reaktion von komplexgebundenem, zweitwertigem Eisen ($1 \cdot 10^{-6}$ Mol pro 10 ml) mit Wasserstoffperoxyd (10^{-5} bzw. 10^{-6} Mol/10 ml) ist im alkalischen Medium (pH 10) nur von einer sehr schwachen Chemilumineszenz begleitet. Aber der Zusatz von Phthalhydrazid ($5 \cdot 10^{-5}$ Mol/10 ml) verursacht auch hier eine Verstärkung der Lichtemission.

Liegen Fe^{++} und H_2O_2 in gleichmolaren Mengen vor, so beobachtet man bei der H_2O_2 -Zugabe einen kurzzeitigen Anfangsblitz (ca. 75-facher SEV-Dunkelstrom); im weiteren Verlauf steigt die Intensität zu einem zweiten, flachen Maximum an (100-facher Dunkelstrom), um dann langsam abzuklingen. Eine Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration ($Fe^{++} : H_2O_2 = 1 : 10$) führt zu einer Intensitätsverstärkung des zweiten Maximums (500-facher Dunkelstrom), dagegen fehlt in der I-t-Darstellung der Anfangsblitz (Abb. 31+32). In Abb. 33 wird gezeigt, dass auch die Herabsetzung des pH-Wertes den Verlauf der I-t-Kurve ändert. So entsteht bei der Zugabe von H_2O_2 zu einem Hydrazidsystem, dessen pH-Wert 8.6. beträgt, ein Strahlungsblitz von kurzer Dauer, danach bleibt die Intensität über einen längeren Zeitraum nahezu konstant (5-facher SEV-Dunkelstrom).

6. Fe (III)-EDTA + H₂O₂

Lässt man komplexgebundenes, dreiwertiges Eisen mit Wasserstoffperoxyd reagieren, so wird, wenn die Komponenten in ähnlichen Konzentrationen vorliegen wie die bei der Eisen(II)-Reaktion, nur eine sehr schwache Lumineszenz beobachtet ($\Delta I \sim 1-2 \cdot 10^{-9}$ A - Dunkelstrom : $4 \cdot 10^{-9}$ A).

In Gegenwart von Phthalsäurehydrazid ($5 \cdot 10^{-5}$ Mol/10 ml) ist auch hier die Strahlungsausbeute wesentlich stärker. Der Strahlungsverlauf ist dem der Eisen(II)-Reaktion sehr ähnlich.

Liegen die Reaktionspartner in gleichmolaren Mengen vor, so fehlt bei der Fe(III)-Reaktion der Anfangsblitz, dafür wird jedoch die Intensität des flachen Maximums erhöht.

Bei grösseren H_2O_2 -Konzentrationen (10-facher Überschuss) sind die Strahlungskurven der Fe(III)-Reaktionen innerhalb der Fehlergrenze gleich denen der Fe(II)-Umsetzungen.

Wenn im Fe(II)-EDTA-System das Phthalhydrazid durch Dimethyldiacridiniumnitrat ($2 \cdot 10^{-5}$ m) ersetzt wird, erhöht sich die Strahlungsausbeute noch weiter. Der Zusatz von Riboflavin ($2 \cdot 10^{-5}$ m) verursacht eine Chemilumineszenz, deren Intensität mit der der Phthalhydrazidreaktion grössenordnungsmässig übereinstimmt.

In den Abb. 34 und 35 werden die I-t-Kurven dieser Umsetzungen gezeigt.

IX. Zusammenfassung der wichtigsten experimentellen Ergebnisse.

Folgende wichtige Resultate ergaben sich aus der Reaktion von Wasserstoffperoxyd mit Phthalhydrazid und Kupfer (II) im alkalischen Medium :

- a. Die Konzentration des Phthalhydrazids bleibt während der Chemilumineszenz-Reaktion nahezu unverändert. Nur unter extremen Bedingungen kann eine Oxydation zur Phthalsäure festgestellt werden, die oxydierte Menge des Phthalhydrazids steht aber in keinem Verhältnis zur eingesetzten H_2O_2 -Konzentration. Die Strahlungsausbeute steigt mit einer Erhöhung der Phthalhydrazidkonzentration an, wenn H_2O_2 und Hydrazid in ungefähr gleichmolaren Mengen vorliegen ($\sim 10^{-3}$ Mol/L). Ist der H_2O_2 -Gehalt des Systems wesentlich kleiner als der des Phthalhydrazids, so bleibt die Strahlungsausbeute bei einer Variation der Hydrazidkonzentration konstant, wenn diese höher als $7 \cdot 10^{-3}$ Mol/L ist.
- b. Die H_2O_2 -Konzentration nimmt während des Prozesses autokatalytisch ab, es werden 0,5 Mol O_2 pro Mol H_2O_2 gebildet. Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist kleiner als die der Lichtreaktion, es kann keine Proportionalität zwischen beiden festgestellt werden. Die Strahlungsausbeute (I.t) ist proportional $\sim [H_2O_2]^{1,7}$

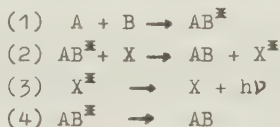
- c. Cu^{++} -Ionen bilden im alkalischen Medium mit Phthalhydrazid einen grünen Komplex, dessen Absorptionsspektrum ermittelt wurde. Dieser Kupfer (II)-Komplex katalysiert die H_2O_2 -Zersetzung.
Ist $[\text{Cu}^{++}] \ll [\text{Phthalhydrazid}]$, so führt die Erhöhung des Cu^{++} -Gehaltes zu einer Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit. Die abgestrahlte Lichtmenge ändert sich dabei aber nicht. Wenn $[\text{Cu}] \approx [\text{Phthalhydrazid}]$ (1 : 10) ist, dann vermindert sich die Strahlungsausbeute bei der Erhöhung der Cu^{++} -Konzentration.
- d. Die Geschwindigkeit der Lumineszenz-Reaktion durchläuft mit der Erhöhung der OH-Ionen-Konzentration ein Maximum; die Gesamtstrahlungsausbeute nimmt in der gleichen Richtung ab.
- e. Eine von Sauerstoff durchspülte Lösung von alkalischem Phthalhydrazid zeigt bei der Zugabe von Cu^{++} eine Lichtemission.
- f. Mit Hilfe der ESR können keine freien Radikale festgestellt werden. Die Radikalfängerversuche sind nicht eindeutig zu interpretieren.
- g. Eine Analyse des abfallenden Kurvenastes der I-t-Kurve ergibt, dass I in fast allen Fällen nach einem Geschwindigkeitsgesetz I. Ordnung abklingt.

C. Theoretischer Teil

I. Allgemeine Theorie der Chemilumineszenz.

1. Die chemische Erzeugung von Anregungszuständen.

Eine Emission von Licht bei chemischen Reaktionen ist nur dann möglich, wenn durch diese Reaktion Atome oder Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand überführt werden. HARVEY (57) versuchte die Chemilumineszenz durch die Umkehrung einer photosensibilisierten Reaktion zu erklären, wobei er folgenden Mechanismus zur Diskussion stellte :



Die Energie des nach (1) gebildeten angeregten Moleküls $AB^{\star}$ wird auf eine strahlungsfähige Partikel X übertragen (2), wobei AB in den Grundzustand übergeht. Das angeregte $X^{\star}$ fällt unter Abstrahlung der aufgenommenen Energie ebenfalls in den nichtangeregten Zustand zurück (3). Prozess (4) stellt die thermische Desaktivierung von $AB^{\star}$ dar.

Oft lassen die Chemilumineszenzspektren Rückschlüsse auf die Natur des Anregungsprozesses zu. Die Emissionsspektren zahlreicher Chemilumineszenzreaktionen erstrecken sich über einen Wellenlängenbereich von 4000 - 5000 Å, es wird also sichtbares Licht emittiert. Mit Hilfe von $E = \frac{hc}{\lambda}$ errechnet sich die der Wellenlänge λ äquivalente Energie zu 40 - 75 Kcal/Mol. Die strahlungserzeugende Reaktion muss also eine Energie liefern, die diesen Betrag übersteigt.

Von einer Reihe von Autoren, wie zum Beispiel von AUDUBERT (58), WEISS (59), BREMER (42) und von VASILJEV (60) werden stark exotherme Radikalrekombinationen für die Anregung und damit auch für die Chemilumineszenz verantwortlich gemacht. KAUTSKY (25) und DREW (9) diskutieren dagegen einen nicht-radikalischen Mechanismus.

STAUFF und Mitarbeiter (49-52) nehmen an, dass die Rekombination der bei zahlreichen Oxydationsreaktionen intermediär gebildeten OH- und O_2H -Radikale die Anregungsenergie liefert.

Die Reaktion



erzeugt nach URI (61) 47 Kcal/Mol. Die Rekombination der O_2H -Radikale



liefert 58 Kcal/Mol nach URI bzw. 44 ± 7 Kcal/Mol nach GRAY (62). Schliesslich werden bei der Reaktion



77 Kcal/Mol (URI) bzw. 71 ± 6 Kcal/Mol (GRAY) frei.

2. Die angeregte, strahlende Substanz.

Von STAUFF und RÜMMLER (50) wurde gezeigt, dass die Maxima der Chemilumineszenzspektren verschiedener Oxydationsprozesse mit den im sichtbaren Gebiet liegenden schwachen Absorptionsbanden des Sauerstoffes übereinstimmen, die von ELLIS und KNESER (63) als Anregung von O_2O_2 -Doppelmolekülen angesehen werden. Diese Absorptionsbanden sollen Übergängen von Kombinationen von $^1\Sigma$ - und $^1\Delta$ -Zuständen des O_2 - O_2 zum $^3\Sigma$ -Grundzustand entsprechen. Nach STAUFF und SCHMIDKUNZ (51,52) werden solche O_2O_2 -Assoziante intermediär im angeregten Zustand gebildet. Die notwendige Energie liefern die obengenannten Rekombinationen der OH- und O_2H -Radikale.

Die Quantenausbeute bei diesen schwachen Chemilumineszenzreaktionen beträgt ca. 10^{-12} Quanten pro oxydiertes Molekül.

Grundsätzlich kann bei einem exothermen Prozess die freiwerdende Energie auf alle im Reaktionsmedium vorhandenen Stoffe übertragen werden, wenn sie zur Anregung der betreffenden Substanz ausreicht. Es können also die Ausgangs-, die Zwischen- und die Endprodukte oder auch ein zugesetzter Stoff, der an der eigentlichen Reaktion selbst nicht beteiligt ist, angeregt werden.

Die Quantenausbeute sehr schwacher Lumineszenzen kann durch den Zusatz eines fluoreszenzfähigen Stoffes um ca. das 50-fache erhöht werden. Einen Überblick gibt Tabelle 22, in der die Strahlungsausbeute der Reaktion H_2O_2 mit komplexgebundenem Eisen durch die Gegenwart der fluoreszenzfähigen Farb-

stoffe Fluorescein, Eosin und Erythrosin erhöht wird.

Tabelle 22 : Strahlungsverstärkung durch den Zusatz verschiedener fluoreszenzfähiger Farbstoffe.

Bedingungen: Fe^{+++} $1,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/10 ml; EDTA $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/10 ml
 H_2O_2 $1,1 \cdot 10^{-4}$ Mol/10 ml; pH : 8,8 (Boratpuffer)

Farbstoff	Konzentration $\times 10^{-5}$ Mol/L	Emittierte Strahlung A sec.	Verstärkungsfaktor
ohne	-	$5,2 \cdot 10^{-5}$	-
Fluorescein	4,96	$6,2 \cdot 10^{-4}$	12
Eosin	3,36	$2,2 \cdot 10^{-3}$	42
Erythrosin	2,1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	23
Erythrosin	4,16	$3,2 \cdot 10^{-4}$	6

Zu besonders hohen Quantenausbeuten kommt man dann, wenn die fluoreszenzfähige Partikel selbst an der Umsetzung beteiligt ist, wie es bei vielen Biolumineszenzen und bei der nun zu besprechenden Phthalsäurehydrazidstrahlung der Falle ist.

II. Zusammenfassung und Diskussion der wichtigsten bekannten Mechanismen der Phthalsäurehydrazidchemilumineszenz.

Von ALBRECHT (1) wurde 1928 angenommen, dass die Ursache der Chemilumineszenz des Luminols in seiner Oxydation liegt. Bei der Einwirkung von Sauerstoff oder eines Oxydationsmittels soll das Luminol über die Stufe des Azo-5-aminophthalyl, welches Hydrolyse erleidet und das Diimid freisetzt, zur Amino-phthalsäure oxydiert werden. Bei der Reaktion des Diimids mit einem weiteren Molekül des Azokörpers würde Stickstoff frei, wobei die gesamte Bildungsenergie auf das entstehende nicht-dissoziierte Phthalsäurehydrazidmolekül übertragen werden soll. Einen Überblick über den ALBRECHT'schen Mechanismus gibt Tafel I. Dieses Reaktionsschema wird von KAUTSKY und KAISER (25, 26) sowie von TAMAMUSHI (64) gestützt.

Dieser Mechanismus würde die Hauptforderungen der Phthalsäurehydrazid-Chemilumineszenz erfüllen, wenn tatsächlich ein dem Wasserstoffperoxyd proportionaler Umsatz des Phthalsäurehydrazids zu beobachten wäre, denn die freiwerdende Energie würde ausreichen, um die gleichzeitig entstehende undissoziierte

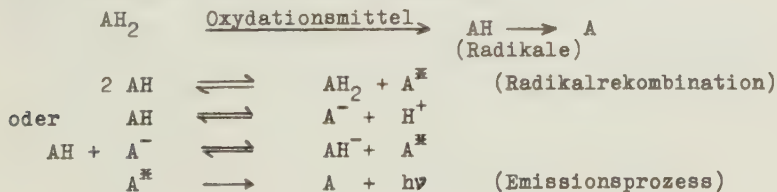
Verbindung anzuregen. Wie aber im experimentellen Teil dieser Arbeit gezeigt wurde, treten nur unter extremen Versuchsbedingungen Hydrazidverluste auf, die in keinem Verhältnis zur Konzentration des eingesetzten Wasserstoffperoxyds und zur emittierten Strahlungsmenge stehen.

Ausserdem berücksichtigt dieses Schema nicht, dass eine Lumineszenz nur in Gegenwart von Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Oxydationsmittels beobachtet wird.

DREW und GARWOOD (15) stellten 1938 den in Tafel II gezeigten Mechanismus auf. Danach soll sich in der alkalischen Lösung beim Zusatz von Wasserstoffperoxyd ein Phthalsäurehydrazid-peroxyd bilden. Die Alkali- und Bariumsalze der Peroxyde konnten von den Autoren isoliert werden. Im Reaktionsmedium soll das Phthalsäurehydrazid-peroxyd mit weiterem H_2O_2 zu angeregtem Hydrazid und Sauerstoff reagieren. DREW und GARWOOD nehmen also an, dass der zur Strahlung führende Schritt eng mit der Entstehung von Sauerstoff verknüpft ist.

Gegen diese Theorie ist einzuwenden, dass nicht die dissoziierte Form, sondern, wie aus der Bestimmung der Fluoreszenz- und Emissionsspektren durch SPRUIT VAN DER BURG (43) hervorgeht, die nichtdissoziierte, saure Verbindung angeregt wird. Die Anregung dieser Molekülart erfordert aber mehr als 70 Kcal/Mol, während die Zersetzung von zwei Molekülen H_2O_2 nur ca. 45 Kcal/Mol liefert. Mechanismen, die ähnlich wie die genannten aufgebaut sind, werden von VASSERMAN und MIKLUKHIN (18) sowie WEBER und Mitarbeitern (28) diskutiert.

WEISS (59) macht Radikale für das Zustandekommen der Phthalhydrazidlumineszenz verantwortlich. Seine Theorie fußt auf der von HABER und WILLSTÄTTER (65), wonach eine Oxydation stets in Stufen erfolgt. Im Falle des Phthalhydrazids würde eine Oxydation zur Bildung von Semichinonen führen :



Nach diesem allgemeinen Schema sollte ein oxydiertes Produkt zur Emission angeregt werden. Auch diese Annahme widerspricht der Beobachtung von SPRUIT VAN DER BURG.

BERNANOSE, BREMER und GOLDFINGER (40) stützen sich auf WEISS. Nach ihrem Schema greifen die OH- und O₂H-Radikale als Elektronenakzeptoren am Hydrazid aus und formen es in ein Semichinon um; durch eine Oxydation oder Dismutation könnten auch Biradikale produziert werden, die in der Lage sind, ihre Umordnungsenergie als Chemilumineszenz zu emittieren. Auch hier sprechen die spektroskopischen Ergebnisse gegen die Theorie.

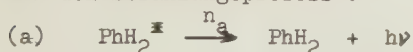
Andere Radikalmechanismen, die hier nicht diskutiert werden sollen, wurden von STROSS und BRANCH (8) und von WHITE (66) aufgestellt; in beiden Fällen wird ein oxydativer Angriff am Phthalsäurehydrazid bzw. Luminol angenommen.

III. Diskussion der Versuchsergebnisse und Ableitung eines neuen Reaktionsschemas.

1. Allgemeines Geschwindigkeitsgesetz der Chemilumineszenz

Durch die Arbeiten von SPRUIT VAN DER BURG (43) soll es als gesichert angesehen werden, dass die Lichtemission bei der Chemilumineszenz-Reaktion des Phthalhydrazids von der angeregten, nichtdissoziierten Form dieser Verbindung ausgeht. Die pro Sekunde in der Volumeneinheit emittierte Lichtmenge muss dann der Konzentration der angeregten Moleküle, die mit PhH_2^* bezeichnet werden sollen, proportional sein.

Für den Strahlungsprozess :

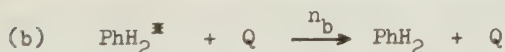


berechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit zu

$$(1) \quad I \sim \Phi = \frac{1}{V} \frac{d(h\nu)}{dt} = k_a [\text{PhH}_2^*] = - \left(\frac{d(\text{PhH}_2^*)}{dt} \right)_{\text{Emission}}$$

Für die chemisch angeregte Molekel PhH_2^* gelten die gleichen Gesetzmässigkeiten der Fluoreszenzlöschung wie für eine physikalisch angeregte Partikel. Mit dem unimolekularen Prozess der Lichtemission wird demnach die bimolekulare Reaktion des angeregten Phthalsäurehydrazids mit den Lösungsmittelmolekülen (b) und der "unimolekulare" Vorgang der strahlungslosen innermolekularen Desaktivierung konkurrieren (c).

Eine formale Darstellung enthält das folgende Reaktionsschema :



n_a , n_b und n_c sind die Übergangshäufigkeiten der entsprechenden Prozesse. (Eine ausführliche Darstellung der Theorie der Fluoreszenzlöschung wird von FÖRSTER (67) gegeben.)

Die Substanz PhH_2^* kann aber nicht nur durch Strahlung oder Desaktivierung in den nichtangeregten Grundzustand zurückfallen, sondern auch durch die Reaktion mit anderen Reaktionspartnern (d).



Aus den Reaktionen (a), (b), (c) und (d) erhält man als Gesamt-desaktivierungsgeschwindigkeit

$$(2) \quad - \left(\frac{d [\text{PhH}_2^*]}{dt} \right) = k_a [\text{PhH}_2^*] + k_b [\text{PhH}_2^*][Q] + k_c [\text{PhH}_2^*] \\ \text{Des.} \quad + k_d [\text{PhH}_2^*] \cdot [M]$$

In dieser Gleichung sind k_a , k_b , k_c und k_d die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen, $[Q]$ die Konzentration der desaktivierenden Lösungsmittelmoleküle und $[M]$ die Konzentration eines Reaktionspartners M .

Die Bildung des angeregten Phthalhydrazids erfolgt nach einem noch unbekannten Mechanismus, daher soll für die Bildungsgeschwindigkeit allgemein folgender Ausdruck gültig sein :

$$(3) \quad \left(\frac{d [\text{PhH}_2^*]}{dt} \right)_{\text{Bildung}} = \varphi(X, Y)$$

Aus Gl. (2) und (3) erhält man als Bruttoreaktionsgeschwindigkeit

$$(4) \quad \frac{d [\text{PhH}_2^*]}{dt} = \varphi(X, Y) - (k_a + k_b [Q] + k_c + k_d [M]) [\text{PhH}_2^*]$$

Die Integration dieser Gleichung ist ausserordentlich kompliziert, nur in Sonderfällen, wenn sich ein stationärer Zustand einstellt, kann mit einer einfacheren Lösung gerechnet werden.

2. Diskussion der Ergebnisse

Wie durch die spektrophotometrischen Untersuchungen nachgewiesen wurde, bleibt die Konzentration des Phthalsäurehydrazids während der Lumineszenz-Reaktion nahezu konstant. Daraus folgt aber, dass nicht die 90 Kcal/Mol liefernde Bildung von Stickstoff aus dem Hydrazid für die Anregung des nicht-dissoziierten Phthalhydrazids in Frage kommen kann. Auf das gleiche Ergebnis weisen schon einige Chemilumineszenzversuche hin. Bei der Variation der Phthalhydrazidkonzentration unter konstanten Versuchsbedingungen wurde gefunden, dass eine Veränderung der Phthalsäurehydrazidkonzentration oberhalb von $c = 7 \cdot 10^{-3}$ Mol/L keinen Einfluss auf die Strahlungsausbeute hat, während bei der stufenweisen Senkung des Hydrazidgehaltes

auf $c \approx 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/L eine Verkleinerung der Strahlungsausbeute um mehr als 75 % zu verzeichnen ist, obwohl das Hydrazid auch jetzt noch in grossem Überschuss vorliegt, denn in allen Fällen war das Reaktionsgemisch ca. $4 \cdot 10^{-6}$ molar an H_2O_2 .

Es muss also geschlossen werden, dass die Anregungsenergie des Phthalsäurehydrazids allein aus der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds stammt. In einer wässrigen Lösung liegt das Maximum der Stabilität des Peroxyds bei $pH\ 4 \pm 0.5$.

Oberhalb dieses Wertes steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit mit dem pH an. Die Frage, ob es sich in diesem Falle wirklich um einen reinen Selbstzerfall handelt, der nur von der Hydroxylionenkonzentration gesteuert wird, konnte noch nicht geklärt werden. Von einigen Autoren wird die Meinung vertreten, dass der Anstieg der Zersetzungsgeschwindigkeit auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, die durch den Zusatz der Base mit in die Lösung gelangt sind.

Eine zusammenfassende Darstellung findet man in der Monographie "Hydrogen Peroxide" von SCHUMB, SATTERFIELD und WENTWORTH (68).

Ob eine Wechselwirkung zwischen Phthalsäurehydrazid und H_2O_2 eintritt, kann nicht mit unbedingter Sicherheit gesagt werden. Das Entstehen einer definierten Verbindung, z.B. eines Phthalhydrazid-peroxyds, müsste sich, wenn diese Verbindung in ausreichender Menge vorliegt, im Absorptionsspektrum des Systems bemerkbar machen. Das ist jedoch nicht der Fall, denn das Spektrum einer alkalischen Phthalhydrazidlösung (ohne Cu^{++}) ändert sich auch bei der Zugabe von gleichmolaren Mengen H_2O_2 nicht.

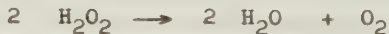
Die Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 wird, wie die Versuche in einer Warburg-Apparatur zeigten, durch den Zusatz von Phthalsäurehydrazid kaum verändert. Sie ist in beiden Fällen sehr klein und wird unter den angegebenen Versuchsbedingungen mit einem relativ hohen Messfehler bestimmt. Da jedoch eine Phthalhydrazidlösung, die von Sauerstoff durchspült wird, bei der Zugabe von Cu^{++} eine Chemilumineszenz zeigt, lässt sich eine Beteiligung des Phthalhydrazids nicht ausschliessen. Für die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird von den meisten Autoren ein radikalischer Mechanismus formuliert, wobei $OH\cdot$ - und $O_2H\cdot$ -Radikale intermediär gebildet werden sollen.

Aus den im experimentellen Teil der Arbeit geschilderten Radikalfängerversuchen kann man nicht den Schluss ziehen, dass während der Chemilumineszenz-Reaktion freie Radikale auftreten. Auch mit Hilfe der Elektronen-Spin-Resonanz-Methode konnten keine freien Radikale nachgewiesen werden. Mit der ESR-Methode können etwa $1.5 - 2.10^{11}$ Spins pro Probe bestimmt werden, wenn die Linienbreite des Signals 1 Gauß beträgt. Das Volumen der Probe, die in den Resonator gebracht wird, beträgt etwa $0,15 \text{ cm}^3$, wenn es sich um ein System mit niedriger DK handelt, also z.B. um ein tiefgefrorenes, wässriges System. Die Empfindlichkeit der Messanordnung beträgt dann $1 - 1.3 \cdot 10^{12}$ Radikale pro cm^3 bei einer Linienbreite von 1 Gauß. Für die OH- und O_2H -Radikale werden Linienbreiten von etwa 100 Gauß beobachtet, so dass die Nachweisgrenze bei $1 - 1.3 \cdot 10^{14}$ Radikalen pro cm^3 liegt.

Bei der als langsam laufend bekannten Kupferkatalyse und erst recht bei der noch viel langsamer verlaufenden Zersetzung in Cu^{++} -freiem Medium ist es durchaus denkbar, dass die Konzentration der freien Radikale unter der Nachweisgrenze bleibt. Aus diesem Grunde sollen zwei Wege - ein nichtradikalischer und ein radikalischer - beschrieben werden, die beide zur Anregung des undissoziierten Phthalsäurehydrazids führen.

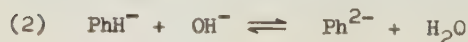
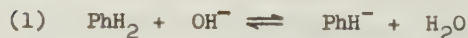
3. Nichtradikalischer Mechanismus : Cu-freies System

Es müssen mehr als 70 Kcal aufgebracht werden, um das nichtdissoziierte Phthalsäurehydrazid zur Emission anzuregen. Das bedeutet, dass die Zerfallsenergie von vier Molekülen H_2O_2 auf ein Phthalsäurehydrazidmolekül übertragen werden muss, da die Reaktion



etwa 45 Kcal liefert.

Im alkalischen Medium dissoziiert das Phthalhydrazid in zwei Stufen :



Unter den gewählten Reaktionsbedingungen liegt das Phthalhydrazid vorwiegend in der einfach dissoziierten Form vor, die mit den beiden anderen Formen im Gleichgewicht steht. Es gilt also :

$$\frac{[\text{PhH}^-] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{PhH}_2] [\text{OH}^-]} = K_1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{[\text{PhH}^-]}{[\text{PhH}_2] [\text{OH}^-]} = K_1^*$$

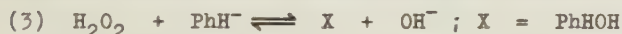
und

$$\frac{[\text{Ph}^{2-}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{PhH}^-] [\text{OH}^-]} = K_2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{[\text{Ph}^{2-}]}{[\text{PhH}^-] [\text{OH}^-]} = K_2^*$$

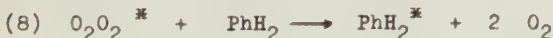
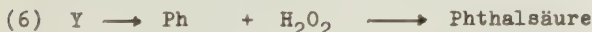
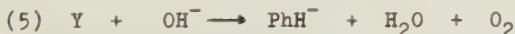
(K_1 und K_2 sind die Dissoziationskonstanten)

Mit zunehmender Alkalität verschiebt sich das Gleichgewicht also nach rechts.

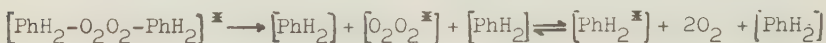
Unter Berücksichtigung der gewonnenen Ergebnisse kann man nun für die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds und für die Übertragung der freiwerdenden Energie auf das nichtdissoziierte Phthalsäurehydrazid das folgende Reaktionsschema aufstellen :



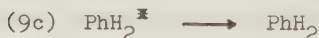
Der Angriff des Peroxyds erfolgt an der einfach dissoziierten Verbindung, wobei es zur Bildung des Zwischenproduktes X kommt, das mit den Ausgangskomponenten in einem Gleichgewicht steht. Das Produkt XOH^- ist, in bezug auf die Summenformel, identisch mit dem von DREW isolierten Peroxyd, das im alkalischen Medium in Phthalhydrazid und H_2O_2 zerfällt. Das Gleichgewicht (3) liegt stark auf der Seite der Ausgangsprodukte, welches durch die nachfolgende Reaktion des Zwischenproduktes X mit einem weiteren H_2O_2 -Molekül gestört wird (4).



Das nach (4) entstandene, sehr unbeständige zweite Zwischenprodukt Y zerfällt im alkalischen Reaktionsmedium in der Hauptsache in PhH^- , wobei Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird (5). Seltener als dieser Prozess ist die Reaktion (6), die eine geringfügige Oxydation des Phthalhydrazids berücksichtigt; der entstandene Azokörper wird Hydrolyse erleiden, wobei Phthalsäure entsteht. Weniger häufig werden aber die Zusammenstöße von 2 Y sein, die zur Bildung des angeregten Komplexes



führen, aus dem ein angeregtes van der Waals- O_2O_2 -Molekül oder ein angeregtes PhH_2 -Molekül austreten können. Die beim Zusammenstoß von 2 Y freiwerdende Energie würde ausreichen, um die Übergänge des O_2O_2 -Assoziat bei 3815 Å und 3453 Å anzuregen. Das angeregte O_2O_2^* wird seine Energie aber auf die fluoreszenzfähige Partikel PhH_2 übertragen (8), die im weiteren Verlauf durch Abstrahlung oder durch Desaktivierung (9b, 9c) in den Grundzustand zurückkehrt.



Für Gl. (4) III,1 erhält man nun mit

$$\left(\frac{d [\text{PhH}_2^*]}{dt} \right)_{\text{Bildung}} = k_8 \cdot [\text{O}_2\text{O}_2^*] [\text{PhH}_2]$$

$$(10) \quad \left(\frac{d \text{PhH}_2^*}{dt} \right) = k_8 [\text{O}_2\text{O}_2^*] [\text{PhH}_2] - (k_{9a} + k_{9b}[Q] + k_{9c}) [\text{PhH}_2^*]$$

Für die Cu^{++} -freie H_2O_2 -Zersetzung wurde nach einer bestimmten Reaktionsdauer ein konstantes Strahlungsniveau erhalten.

Für diesen Fall sind die Bedingungen eines stationären Zustandes erfüllt, es ist $dI/dt = 0$. Im stationären Zustand ist die Konzentration der Zwischenprodukte X, Y, O_2O_2^*

und $\text{PhH}_2^{\star}$ konstant. Aus Gl. 10 errechnet sich dann $\text{PhH}_2^{\star}$ zu

$$(11) \quad [\text{PhH}_2^{\star}]_{\text{stat.}} = \frac{k_6 [\text{O}_2\text{O}_2^{\star}] [\text{PhH}_2]}{k_{9a} + k_{9b}[\text{Q}] + k_{9c}}$$

Da aber

$$(12) \quad k_8 [\text{O}_2\text{O}_2^{\star}] [\text{PhH}_2] = k_7 [\text{Y}]^2$$

$$(13) \quad k_4 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{X}] - k_5 [\text{Y}] [\text{OH}^-] - k_6 [\text{Y}] = k_7 [\text{Y}]^2$$

und

$$(14) \quad [\text{X}] = \frac{k_3 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{PhH}^-]}{k_3' [\text{OH}^-] + k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

ist, folgt für Y :

$$(15) \quad Y_{12} = \frac{-\left(k_6 + k_5 [\text{OH}^-]\right) \pm \sqrt{\left(k_6 + k_5 [\text{OH}^-]\right)^2 + 4k_7 k_4 k_3 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{PhH}^-]}{k_3' [\text{OH}^-] + k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]}}}{2 k_7}$$

Nun setzt man

$$k_6 + k_5 [\text{OH}^-] = K'$$

und

$$4 k_4 k_3 k_7 = K$$

und formt Gl. 15 um:

$$(16) \quad Y_{12} = \frac{-K' \pm \sqrt{K'^2 + K \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{PhH}^-]}{k_3' [\text{OH}^-] + k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]}}}{2 k_7}$$

$$= \frac{K'}{2 k_7} \left(-1 \pm \left(1 + \frac{K}{K'^2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{PhH}^-]}{k_3' [\text{OH}^-] + k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]} \right) \right)$$

Bei Vernachlässigung der negativen Lösung wird Y :

$$(17) \quad Y = \frac{K^{\star} [\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{PhH}^-]}{k_3' [\text{OH}^-] + k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]} ; \quad K^{\star} = \frac{K}{2 k_7 K'}$$

Gl. 11 bekommt mit den Gl. 12, 13, 14 und 17 dann folgende Form :

$$\text{PhH}_2^{\cdot\cdot} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{PhH}^-] (k_3 k_4 - (k_5 [\text{OH}^-] + k_6) K^{\cdot\cdot})}{(k_3' [\text{OH}^-] + k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]) (k_{9a} + k_{9b} [\text{Q}] + k_{9c})}$$

oder (18)

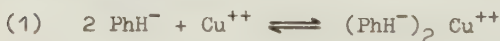
$$\text{PhH}_2^{\cdot\cdot} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{PhH}^-]}{k_3' [\text{OH}^-] + k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]} \cdot K^{\cdot\cdot} (\text{OH}^-)$$

und damit wird $I_{\text{stat.}}$:

$$(19) \quad I_{\text{stat.}} \approx \frac{k_{9a} [\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{PhH}^-]}{k_3' [\text{OH}^-] + k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]} \cdot K^{\cdot\cdot} (\text{OH}^-)$$

4. Nichtradikalischer Mechanismus : Cu^{++} -Katalyse

Es wurde schon gesagt, dass beim Einbringen von Kupfer(II)-Ionen in eine alkalische Phthalhydrazidlösung ein grün gefärbter Komplex der Zusammensetzung $(\text{PhH}^-)_2 \text{Cu}^{++}$ entsteht, dessen Beständigkeit nicht sehr gross ist. Die Stabilität des Komplexes nimmt besonders mit der Erhöhung der OH^- -Ionenkonzentration ab. Es muss deshalb das folgende Gleichgewicht angenommen werden :



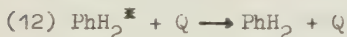
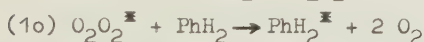
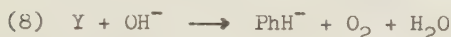
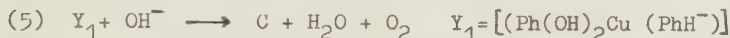
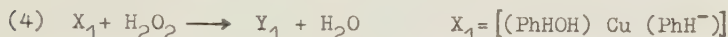
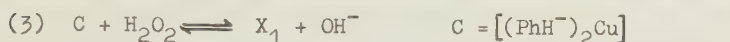
Daneben existiert weiterhin das Gleichgewicht



Mit dem ersten Schritt der nichtkatalysierten Reaktion konkurriert nun der Prozess des als Katalysator wirkenden Kupferkomplexes mit H_2O_2 (3). Das gebildete Zwischenprodukt X_1 reagiert mit weiteren H_2O_2 zu Y_1 (4), das im alkalischen Medium den Kupferkomplex C zurückbildet, wobei Sauerstoff entsteht (5) oder das nach (6) teilweise zur Azoverbindung oxydiert wird

oder schliesslich nach (7) durch Ligandenaustausch das bekannte Zwischenprodukt Y freisetzt.

Y wird dann in der schon geschilderten Art und Weise weiterreagieren (8-9), wobei es schliesslich zur Anregung von PhH_2^* kommt.



Für die Bruttogeschwindigkeit des PhH_2^* wird nun folgender Ausdruck erhalten :

$$(14) \quad \frac{d[\text{PhH}_2^*]}{dt} = k_{10}[\text{O}_2\text{O}_2^*][\text{PhH}_2] - (k_{11} + k_{12}[\text{Q}] + k_{13})[\text{PhH}_2^*]$$

Wenn angenommen wird, dass nach einem Einlaufprozess die Zahl der angeregten O_2O_2^* -Doppelmoleküle ungefähr gleich ist der Zahl der PhH_2^* -Moleküle, dann kann für Gl. 14 geschrieben werden:

$$(15) \quad \frac{d[\text{PhH}_2^*]}{dt} = [\text{PhH}_2^*] \left\{ k_{10}[\text{PhH}_2] - (k_{11} + k_{12}[\text{Q}] + k_{13}) \right\}$$

Die Zahl der im System vorliegenden nichtdissoziierten Phthalhydrazidmoleküle wird durch das Gleichgewicht (2) geregelt, sie bleibt demnach bei den gewählten Reaktionsbedingungen während einer Chemilumineszenzreaktion nahezu unverändert. Da auch Q praktisch konstant bleibt, kann man den Klammerausdruck der Gl. 15 zu einer Konstanten K^* zusammenfassen und erhält eine Reaktion von pseudo-erster Ordnung (16).

$$(16) \quad \frac{d [\text{PhH}_2^{\cdot}]}{dt} = K^{\cdot} [\text{PhH}_2^{\cdot}]$$

Die Integration von Gl. 16 ergibt

$$\ln [\text{PhH}_2^{\cdot}] = K^{\cdot} \cdot t - \ln [\text{PhH}_2^{\cdot}]_0$$

oder auf die Intensität I umgerechnet

$$(17) \quad \ln \frac{I}{I_0} = K_I^{\cdot} \cdot t$$

Eine graphische Darstellung des Logarithmus der Strahlungsintensität gegen die Zeit sollte, wie aus Gl. 17 hervorgeht, eine Gerade ergeben. Rechnet man aus den Strahlungskurven $\log I$ aus und trägt diesen Wert gegen die Zeit auf, so wird in fast allen Fällen diese Forderung erfüllt, wie aus den Abb. 36 - 39 zu entnehmen ist. Die Neigung der $\log I$ vs. t -Geraden hängt von verschiedenen Parametern ab. Wird die Cu^{++} -Konzentration variiert, wenn sämtliche anderen Grössen konstant bleiben, so nimmt die Neigung mit steigendem Cu^{++} -Gehalt zu (Abb. 36), während bei der Veränderung der H_2O_2 -Konzentration nur ein geringer Einfluss festzustellen ist (Abb. 37). Mit zunehmender Alkalität geht die Neigung dagegen durch ein Maximum (Abb. 38).

Wird ein stationärer Zustand für X_1 , Y_1 , Y , $\text{PhH}_2^{\cdot}$ und $\text{O}_2\text{O}_2^{\cdot}$ angenommen, so errechnet sich X_1 aus den Reaktionen (3), (3') und (4) zu

$$(18) \quad X_1 = \frac{k_3[\text{C}][\text{H}_2\text{O}_2]}{k_3'[\text{OH}^-] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

Für Y_1 erhält man aus den Prozessen (4), (5), (6) und (7), wenn man den Wert für X_1 (Gl. 18) einsetzt :

$$(19) \quad Y_1 = \frac{k_4 k_3 [\text{C}][\text{H}_2\text{O}_2]^2}{(k_3'[\text{OH}^-] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2])(k_5[\text{OH}^-] + (k_6 + k_7)[\text{PhH}^-])}$$

Die Geschwindigkeit der Reaktion (11) lässt sich folgendermassen formulieren :

$$I = \alpha \cdot \frac{d(h\nu)}{dt} = k_{11} [\text{PhH}_2^*]$$

Die stationäre Konzentration $[\text{PhH}_2^*]$ errechnet sich aus Gl. 14 und damit wird $I_{\text{stat.}}$:

$$(20) \quad I_{\text{stat.}} = \frac{k_{11}k_{10} [\text{O}_2\text{O}_2^*] [\text{PhH}_2]}{k_{11} + k_{12}[\text{Q}] + k_{13}}$$

Mit den Beziehungen

$$k_9 [\text{Y}]^2 = k_{10} [\text{O}_2\text{O}_2^*] [\text{PhH}_2]$$

und

$$k_7 [\text{Y}_1] [\text{PhH}^-] - k_8 [\text{Y}] [\text{OH}^-] = k_9 [\text{Y}]^2$$

erhält man

$$(21) \quad I_{\text{stat.}} = \frac{k_{11}(k_7[\text{Y}_1][\text{PhH}^-] - k_8[\text{Y}][\text{OH}^-])}{k_{11} + k_{12}[\text{Q}] + k_{13}}$$

oder, wenn die Reaktion (8) vernachlässigt wird

$$(22) \quad I_{\text{stat.}} = \frac{k_{11}k_7k_4k_3 [\text{C}] [\text{PhH}^-] [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{(k_3'[\text{OH}^-] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2])(k_5[\text{OH}^-] + (k_6 + k_7)[\text{PhH}^-])} k_d$$

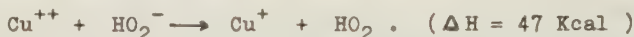
$$(k_d = k_{11} + k_{12}[\text{Q}] + k_{13})$$

Entsprechend berechnet sich auch die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung, wenn der beim eigentlichen Strahlungsprozess freiwerdende Sauerstoff vernachlässigt wird, weil diese Reaktion relativ selten abläuft.

$$(23) \quad \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \approx \frac{K' [\text{C}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{PhH}^-]}{(k_3'[\text{OH}^-] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2])(k_5[\text{OH}^-] + (k_6 + k_7)[\text{PhH}^-])}$$

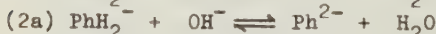
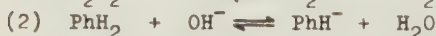
5. Radikalischer Mechanismus

Nach HABER und WILLSTÄTTER (65) spielen bei allen Wasserstoffperoxydreaktionen freie Radikale eine besondere Rolle. Die katalytische H_2O_2 -Zersetzung wurde besonders von HABER und WEISS (69) und in neuerer Zeit von BAXENDALE (70) an der Reaktion von H_2O_2 mit zwei- und dreiwertigem Eisen studiert. Grundsätzlich können die Ergebnisse dieser Forschung auf jedes andere Metallion mit zwei stabilen Valenzzuständen übertragen werden. Das Redoxsystem $\text{Cu}^{++} - \text{Cu}^+$ mit $E_0 \sim 0,17$ V ist ein relativ schwacher Katalysator. Nach URI (61) ist der Prozess

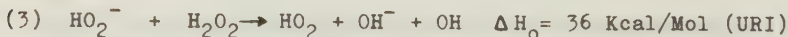


wesentlich endothermer (~ 15 Kcal) als die entsprechende Fe^{+++} -Reaktion.

Für die Selbstzersetzung von H_2O_2 in schwermetallfreien Lösungen wird von ABEL (71) ein auf der Theorie von HABER und WILLSTÄTTER fußender Mechanismus diskutiert, der hier für die Chemilumineszenz-Reaktion als Ausgangsbasis dienen soll. Zur Anregung eines zur Lichtemission befähigten Moleküls wird wieder die Energie von vier H_2O_2 -Zerfällen benötigt. Für das Wasserstoffperoxyd und für das Phthalsäurehydrazid gelten im alkalischen Medium die schon bekannten Gleichgewichte (1) und (2).



Nach ABEL ist die Bildung von OH^- und O_2H^- -Radikalen nach (3) die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion, sie ist mit 36 Kcal/Mol endotherm.

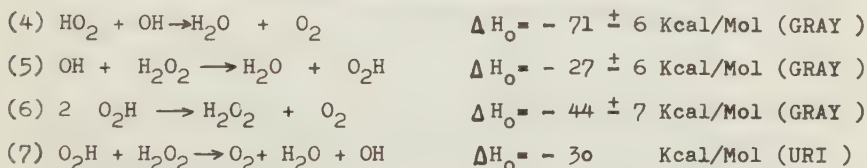


Die gebildeten Radikale werden nun sofort weiterreagieren. Die Schritte (4) - (7) würden auch bei Abwesenheit von Phthalhydrazid erfolgen. Die Umsetzungen (8) - (11) erfassen die stufenweise Bildung eines energiereichen Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexes, der nach (12) in angeregtes, nichtdissoziiertes Phthalhydrazid und Sauerstoff zerfällt. Denkbar ist auch eine intermediäre Bildung von angeregten van der Waal- O_2O_2 -Molekülen, wie sie für den nichtradikalischen Mechanismus

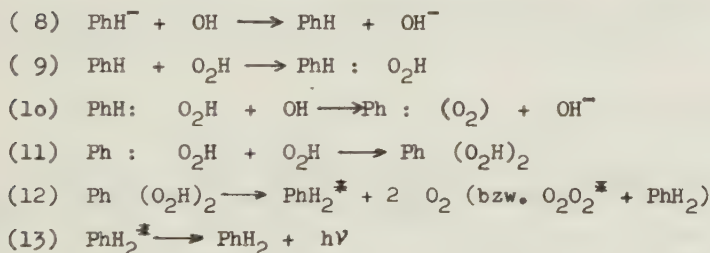
formuliert wurde.

Für die Reaktionen (3) bis (7) sind die von URI (61) bzw. GRAY (62) berechneten Werte der Reaktionsenthalpie angegeben. Für eine Anregung des Phthalhydrazids käme nur Reaktion (4) in Frage, also die Rekombination von OH- und O₂H-Radikalen, die nach GRAY 71 Kcal liefert. Die Wahrscheinlichkeit für solche Zusammenstöße ist sehr klein, so dass nicht allein dieser Prozess für die Lumineszenz verantwortlich gemacht werden kann.

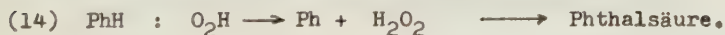
Reaktionskette ohne Phthalhydrazidbeteiligung :



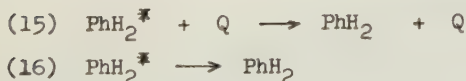
Reaktionsfolge mit Phthalhydrazid :



Eine evtl. Oxydation des Phthalhydrazids zur Azoverbindung soll in Reaktion (14) berücksichtigt werden.



Die Desaktivierung durch Lösungsmittelmoleküle wird durch (15) und die innere Desaktivierung durch (16) beschrieben.



Für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von PhH_2^* erhält man dann den folgenden Ausdruck :

$$(17) \quad \frac{d[\text{PhH}_2^*]}{dt} = k_{12}[\text{Ph}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] - k_{13}[\text{PhH}_2^*] - k_{15}[\text{PhH}_2^*][\text{Q}] - k_{16}[\text{PhH}_2^*]$$

Eine Integration dieses Ausdruckes ist auch unter den Bedingungen des stationären Zustandes sehr schwierig. Deshalb soll durch verschiedene Vereinfachungen nur eine grobe Näherung erzielt werden. Bei Nichtberücksichtigung der nur selten ablaufenden Radikalrekombinationen wird als stationäre Konzentration für die OH-Radikale erhalten :

$$(18) \quad [\text{OH}] \approx \frac{k_3[\text{HO}_2^-][\text{H}_2\text{O}_2]}{2 k_8[\text{PhH}^-] + k_5[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

Im stationären Zustand ist $k_{12}[\text{Ph}(\text{O}_2\text{H})_2] = k_8[\text{PhH}^-][\text{OH}]$, zusammen mit Gl. (18) nimmt dann Gl. (17) folgende Form an :

$$(19) \quad \frac{d[\text{PhH}_2^*]}{dt} \approx \frac{k_3 k_8 [\text{PhH}^-][\text{HO}_2^-][\text{H}_2\text{O}_2]}{2 k_8 [\text{PhH}^-] + k_5 [\text{H}_2\text{O}_2]} - [\text{PhH}_2^*] (k_{13} - k_{15}[\text{Q}] - k_{16})$$

und daraus folgt

$$I_{\text{stat.}} \approx k_{13}[\text{PhH}_2^*]_{\text{stat.}} \approx \frac{k_3 k_8 [\text{PhH}^-][\text{HO}_2^-][\text{H}_2\text{O}_2]}{(2 k_8 [\text{PhH}^-] + k_5 [\text{H}_2\text{O}_2])(k_{13} - k_{15}[\text{Q}] - k_{16})}$$

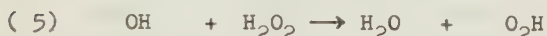
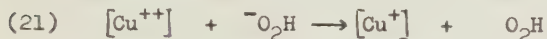
Nun kann eine Umformung mit

$$[\text{HO}_2^-] = K_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^-]$$

vorgenommen werden

$$(20) \quad I_{\text{stat.}} \approx \frac{K^* [\text{PhH}^-][\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{OH}^-]}{(k_8' [\text{PhH}^-] + k_5 [\text{H}_2\text{O}_2]) k_d}$$

Katalytische Reaktion. In Gegenwart von Kupfer(II)-Ionen wird der sich bildende Phthalsäurehydrazid-Kupferkomplex als Katalysator wirken und die Produktion von OH- und O₂H-Radikalen fördern. Für diesen katalytischen Vorgang kann das folgende Schema angenommen werden :



$[\text{Cu}^{++}]$ = Symbol des Phthalhydrazid-Kupferkomplexes.

Der langsamste Schritt in diesem Schema ist der erste, die Bildung von O₂H-Radikalen aus der Reaktion des zweiwertigen Cu-Komplexes mit H₂O₂. Für nicht-komplexgebundenes Kupfer beträgt die Reaktionsenthalpie nach EVANS, HUSH und URI (72) $\Delta H_0 = 47 \text{ Kcal/Mol.}$

Die gebildeten OH- und O₂H-Radikale werden mit dem Phthalhydrazid in der schon erwähnten Art und Weise reagieren (siehe Gl. 8 bis 11).

Die Berechnung von PhH_2^* kann für den stationären Zustand erfolgen, wenn man zur Vereinfachung die selten ablaufenden Radikalrekombinationen vernachlässigt. Der stationäre Zustand soll für folgende Produkte angenommen werden :

Cu⁺, OH, O₂H und für sämtliche Phthalhydrazidzwischenprodukte. Dann erhält man für die stationäre Konzentration des angeregten Phthalsäurehydrazids

$$[\text{PhH}_2^*]_{\text{stat.}} = \frac{k_8 k_{21} [\text{PhH}^-] [\text{Cu}^{++}] [\text{O}_2\text{H}^-]}{(-k_5 [\text{H}_2\text{O}_2] + 2 k_8 [\text{PhH}^-]) (k_{13} - k_{15} [\text{Q}] - k_{16})}$$

Mit $[\text{HO}_2^-] = K_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{OH}^-]$ folgt für die Strahlungsintensität I

$$(23) \quad I_{\text{stat.}} \approx \frac{K_1 k_8 k_{21} [\text{PhH}^-] [\text{Cu}^{++}] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{OH}^-]}{(2 k_8 [\text{PhH}^-] - k_5 [\text{H}_2\text{O}_2]) k_d}$$

$$(k_d = k_{13} - k_{15} [\text{Q}] - k_{16})$$

6. Auswertung der theoretischen Ergebnisse

Zur Prüfung der aufgestellten Theorie sollen die experimentell gefundenen Ergebnisse in die errechneten Ausdrücke für die Strahlungsintensität des stationären Zustandes eingesetzt werden. Für die nicht-katalytische Reaktion wird als stationärer Zustand das konstante Strahlungsniveau angenommen. Gl. 19 (III,3) beschreibt für diesen Reaktionstyp die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von den Konzentrationen der Reaktionspartner, wenn ein nichtradikalischer Prozess angenommen wird. In der im experimentellen Teil dieser Arbeit angegebenen Versuchsreihe (B,II,5) wurde die H_2O_2 -Konzentration variiert, während sämtliche anderen Parameter konstant blieben. Aus diesem Grunde vereinfacht sich Gl. 19 (III,3) zu

$$I_{\text{stat.}} = \frac{K_{\text{I}} [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{K_{\text{II}} + K_{\text{III}} [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

oder umgeformt zu

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{I_{\text{stat.}}} = \frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{I}}} + \frac{K_{\text{III}}}{K_{\text{I}}} [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Die graphische Darstellung von $[\text{H}_2\text{O}_2]^2/I_{\text{stat.}}$ vs $[\text{H}_2\text{O}_2]$ müsste also eine Gerade ergeben, wenn das Reaktionsschema zutreffen soll. Wie aus Abb. 40 hervorgeht, wird diese Forderung für den untersuchten Konzentrationsbereich erfüllt. In Tabelle 23 wurden die aus den experimentellen Daten errechneten Werte zusammengestellt. Der Ordinatenabschnitt und die Neigung der Geraden liefern die beiden Konstanten, die noch von der Phthalhydrazid- und der OH^- -Ionenkonzentration abhängig sind. Für die untersuchte H_2O_2 -Reihe gilt

$$I_{\text{stat.}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{0,82 \cdot 10^{-5} + 9,3 [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

da $\frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{I}}} = 0,82 \cdot 10^{-5} [\text{Mol}^2 (10 \text{ ml})^{-2} \text{ A}^{-1}]$

und $\frac{K_{\text{III}}}{K_{\text{I}}} = 9,3 [\text{Mol} (10 \text{ ml})^{-1} \text{ A}^{-1}]$ ist.

Für die katalytische, nichtradikalische H_2O_2 -Zersetzung in Gegenwart von Phthalsäurehydrazid hat Gl. 22 (III,4) für den stationären Zustand Gültigkeit, sie gilt also nur für die Intensität des Strahlungsmaximums. Bei der Variation einer Komponente vereinfacht sich diese Gleichung, nur für die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der H_2O_2 -Konzentration gilt dann :

$$I_{\text{stat.}} \approx \frac{K_I [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{K_{II} + K_{III} [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

In Analogie zur Cu^{++} -freien Reaktion ergibt auch hier die graphische Darstellung von $[\text{H}_2\text{O}_2]^2/I_{\text{stat.}}$ gegen $[\text{H}_2\text{O}_2]$ eine Gerade (Tabelle 24 und Abb. 41).

Unter den Reaktionsbedingungen treten für höhere H_2O_2 -Konzentrationen ($> 5 \cdot 10^{-8}$ Mol/l0 ml) Abweichungen auf, für die in erster Linie die Trägheit der Messinstrumente verantwortlich gemacht werden können. Abb. 41 zeigt ausserdem, dass auch dann Gl. 22 für die H_2O_2 -Konzentration erfüllt wird, wenn die Reaktionspartner in gleichmolaren Mengen vorliegen. Die stationäre Strahlungsintensität ist linear abhängig von der Konzentration des Katalysators.

$$I_{\text{stat.}} = K \cdot [C]$$

Ist die Konzentration des Phthalhydrazids wesentlich grösser als die der Cu^{++} -Ionen, dann werden die Letzteren fast vollständig komplexgebunden sein, so dass

$$[C] \sim [\text{Cu}^{++}]$$

ist. In Abb. 42 wird gezeigt, dass die Intensität unter diesen Reaktionsbedingungen tatsächlich linear mit der Erhöhung des Cu^{++} -Gehaltes ansteigt.

Für hohe Kupferkonzentrationen ist Gl. 22 (III,4) allerdings ungültig.

Wird die OH^- -Ionenkonzentration variiert, während sämtliche anderen Komponenten unverändert bleiben, so kann Gl. 22 wie folgt umgeformt werden :

$$I_{\text{stat.}} \approx \frac{K_I}{(k_2 [\text{OH}^-] + k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]) (k_5 [\text{OH}^-] + K_{II} [\text{PhH}^-]) k}$$

Da aber $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_2\text{O}_2]$ ist, kann $k_4 [\text{H}_2\text{O}_2]$ vernachlässigt werden, so dass der Ausdruck

$$K^{**} [\text{OH}^-] + K^* = \frac{1}{[\text{OH}^-] I_{\text{stat.}}}$$

gewonnen wird.

Die graphische Darstellung von $([\text{OH}^-] \cdot I_{\text{stat.}})^{-1}$ vs $[\text{OH}^-]$ ergibt für OH^- -Ionenkonzentrationen, die in der Grössenordnung der des Hydrazids liegen, eine Gerade (Abb. 43). Abweichungen treten bei kleinen (pH 7-8) und grossen Konzentrationen (pH > 12,5) auf.

Die Auswertung der aus dem radikalischen Schema erhaltenen Ausdrücke ergibt, dass nur für die kupferfreie Reaktion eine Übereinstimmung in bezug auf die H_2O_2 -Konzentration erreicht wird. Für die katalytische Reaktion stimmt die Gl. 23 (III,5) nicht mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Tabelle 23 : Auswertung der theoretischen Ergebnisse.
Nichtradikalischer Mechanismus - ohne Cu^{++} .

Konzentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]^2$	I_{max}	$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{I}$
10^{-7} Mol/10 ml	10^{-14}	10^{-9}	10^{-5}
1.9	3.6	3.5	1.03
3.8	14.5	8.5	1.71
7.5	56.2	38.0	1.48
9.4	88.2	53.0	1.66
15.0	225.0	85.0	2.65
19.0	361.0	140.0	2.58
38.0	1450.0	340.0	4.25

Maximaler Fehler von I = $\pm$ 10 %

Tabelle 24 : Nichtradikalischer Mechanismus - mit Cu^{++} .

$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]^2$	I_{max}	$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{I_{\text{max}}}$
(mol/10ml)		(A)	
$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-18}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-11}$
0.54	0.29	2.8	1.05
1.00	1.00	7.6	1.42
2.15	4.62	29.0	1.59
4.3	18.5	110.0	1.70
5.4	29.1	132.	2.2
10.8	108.	380.	2.9
21.5	462.	1200.	3.85

Maximaler Fehler von $I_{\text{max}} = \pm 10 \%$

7. Diskussion

Für die Strahlungsreaktion im Cu^{++} -freien Medium unterscheiden sich die Ausdrücke für die stationäre Strahlungsintensität, die aus dem radikalischen bzw. nichtradikalischen Reaktionsschema errechnet wurden, in bezug auf die Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxydkonzentration überhaupt nicht. Es ist also nicht möglich, aus der Kinetik dieser Reaktion sich für das eine oder andere Reaktionsschema zu entscheiden.

Anders dagegen liegen die Verhältnisse bei der katalytischen H_2O_2 -Zersetzung, hier weichen die Ausdrücke für die Intensität des Strahlungsmaximums, für welches der stationäre Zustand angenommen werden kann, erheblich voneinander ab (Gl. 22, III,4 und Gl. 23, III,5). Die Auswertung der theoretischen Ergebnisse ergab, dass nur die folgende Gleichung die experimentellen Ergebnisse angenähert wiedergibt:

$$I_{\text{stat.}} \approx \frac{k_1 [\text{Cu}][\text{PhH}^-][\text{H}_2\text{O}_2]^2}{(k_3'[\text{OH}^-] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2])(k_5[\text{OH}^-] + k_{11}[\text{PhH}^-]) k_d}$$

(Gl. 22, III, 4)

Dieser Ausdruck errechnete sich aus dem nichtradikalischen Schema. Der aufgestellte Radikalmechanismus stimmt dagegen

nicht mit dem experimentellen Resultaten überein. Fasst man diese Aussagen mit dem negativen Ergebnis der Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen zusammen, so folgt, dass der Anregungsprozess des Phthalhydrazids höchstwahrscheinlich ein nicht-radikalischer sein muss..

Die in Gl. 22 dargestellte Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der H_2O_2 -Konzentration wurde nur deshalb erhalten, weil die Reaktion des Kupferkomplexes mit Wasserstoffperoxyd zu dem Zwischenprodukt X_1 als Gleichgewicht formuliert wurde, welches laufend durch die Reaktion von X_1 mit weiterem H_2O_2 gestört wird. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, dass bei der Zugabe von H_2O_2 zu einem Kupfer-Phthalhydrazid-System ein gelb-braun gefärbter diamagnetischer Komplex entsteht, dessen Konzentration über einen längeren Zeitraum nahezu unverändert bleibt. Diese Tatsache wird im radikalischen Mechanismus nicht berücksichtigt und kann als Hauptursache für die Fehler im Ausdruck für die stationäre Intensität angesehen werden. Die Versuche, das Radikalschema durch die Einführung zusätzlicher Bedingungen zu verbessern, scheiterten, weil entweder weitere Widersprüche auftraten oder die mathematische Lösung sehr grosse Schwierigkeiten bereitete.

Es ist jedoch einschränkend festzustellen, dass Gl. 22 nur eine Näherungsformel darstellt, die nur dann Gültigkeit hat, wenn die Cu^{++} - und H_2O_2 -Konzentrationen klein sind im Vergleich zu denen des Hydrazids und der OH^- -Ionen.

Auch die Abhängigkeit von der OH^- -Ionenkonzentration wird durch die Gl. 22 nur ungenügend beschrieben. Eine der Theorie entsprechende Abhängigkeit wird in einem relativ kleinen Konzentrationsbereich von ca. einer Zehnerpotenz ($[OH^-] \sim [PhH^-]$) gefunden, sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren NaOH-Konzentrationen treten Abweichungen auf, die sich aber durch die Nichtberücksichtigung einiger Faktoren erklären lassen. So wird die Stabilität des Kupferkomplexes von der OH^- -Ionenkonzentration, die ja gleichzeitig den Dissoziationsgrad des Phthalhydrazids bestimmt, stark beeinflusst. Bei hohen pH-Werten ($pH > 12$) wird der Komplex zerstört und es fällt Kupferoxydhydrat aus.

Unberücksichtigt blieb im Reaktionsschema, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffperoxyd in phthalhydrazidfreien

Systemen mit steigendem pH-Wert zunimmt, wodurch sich besonders die Abweichungen bei hohen OH^- -Ionenkonzentrationen erklären lassen.

Liegen die Reaktionspartner in gleichmolaren Mengen vor, dann gilt Gl. 22 innerhalb der Fehlergrenze nur noch für die Abhängigkeit von der H_2O_2 -Konzentration, dagegen nicht für die von der Cu^{++} -Konzentration. Die Abnahme der Strahlungsintensität bei Erhöhung der Cu^{++} -Konzentration kann mit der starken Reduzierung des freien Phthalhydrazidgehaltes erklärt werden, da ein Mol Cu^{++} zwei Mol Phthalhydrazid bindet.

Auch eine Störung durch ausfallendes Kupferoxydhydrat ist möglich. Für die erste Annahme spricht auch die Abnahme der Strahlungsintensität mit kleiner werdender Phthalhydrazidkonzentration ($c < 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/L).

Es kann zusammenfassend gesagt werden, dass die Reaktionskinetik den Anregungsprozess des nichtdissoziierten Phthalsäurehydrazids dann am besten verstehen lässt, wenn man einen nicht-radikalischen Prozess annimmt.

Noch ungeklärt bleibt der Zusammenhang von O_2 -Entwicklung (bzw. H_2O_2 -Zerstörung) und Chemilumineszenz. Von STAUFF wird vermutet, dass das angeregte Phthalhydrazid in der Lage ist, mit Wasserstoffperoxyd bzw. mit einem Zwischenprodukt zu reagieren, wobei Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird. Diese Annahme erklärt das schnellere Abklingen der Chemilumineszenzreaktion und gleichzeitig den autokatalytischen Verlauf der Zersetzung.

D. Zusammenfassung

Es wurde die durch die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd hervorgerufene Chemilumineszenz des Phthalsäurehydrazids im wässrigen, alkalischen Medium untersucht und der Einfluss der Konzentrationen des H_2O_2 , des Phthalsäurehydrazids, der Cu^{++} - und der OH^- -Ionen auf die Intensität der Strahlung studiert. Die Messung des emittierten Lichtes erfolgte in einer besonders zu diesem Zweck entwickelten Apparatur, die mit einem Sekundärelektronenvervielfacher ausgerüstet war.

Parallel zu den Strahlungsversuchen wurde die Geschwindigkeit des H_2O_2 -Zerfalles nach der manometrischen Methode in einer Warburg-Apparatur gemessen. Die Extinktions- und Fluoreszenzspektren der Phthalsäure, des Phthalsäurehydrazids und eines Kupfer-Phthalhydrazid-Komplexes in Natronlauge konnten aufgenommen werden. Damit war es möglich geworden, die Konzentrationen dieser Komponenten während der Strahlungsreaktion zeitlich zu verfolgen.

Mit Hilfe eines ESR-Spektrometers konnten keine freien Radikale nachgewiesen werden.

Auf Grund dieser Resultate und unter Berücksichtigung schon bekannter Ergebnisse wurden zwei Reaktionsmechanismen - ein nichtradikalischer und ein radikalischer - aufgestellt und diskutiert. Beide beschreiben die Bildung von energiereichen, nichtstabilen Zwischenprodukten, die beim Zerfall das strahlungsfähige, undissoziierte Phthalhydrazid anregen können.

Das Auftreten von Intensitätsmaxima und deren Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionspartner erlaubte eine reaktionskinetische Analyse, die eine Anregung des Phthalsäurehydrazids nur dann verstehen lässt, wenn ein nichtradikalischer Anregungsprozess angenommen wird.

INHALTSVERZEICHNIS

1. H.O. Albrecht	Z.f.physik.Chemie A 136,321	(1928)
2. N. Harvey	J. physik.Chemie 33,1456	(1929)
3. L. Harris- A.S. Parker	J.Am.chem.Sos. 57,1939	(1935)
4. K.Gleu - K.Pfannstiel	J.prakt.Chem. (2) 146,137	(1936)
5. R. Wegler	J.prakt.Chem. (2) 148,135	(1937)
6. H.Thielert -P. Pfeifer	Ber. 71, 1399	(1938)
7. C.N.Zellner-G.Dougherty	J.Am.Chem.Sos. 59,2580	(1937)
8. F.H.Stross- G.E.Branch	J. Org.Chem. 3, 385	(1938)
9. H.D.K. Drew	Trans.Faraday Soc. 35,207	(1939)
10. H.D.K. Drew- H.H. Hatt	J. Chem. Soc. 1937, 16	
11. H.D.K. Drew- F.H Pearman	J. Chem. Soc. 1937, 26	
12. H.D.K. Drew- H.H. Hatt- F.A. Hobart	J. Chem. Soc. 1937, 33	
13. H.D.K. Drew- F.H.Pearman	J. Chem. Soc. 1937, 586	
14. H.D.K. Drew- R.F.Garwood	J. Chem. Soc. 1937, 1841	
15. H.D.K. Drew- R.F.Garwood	J. Chem. Soc. 1938, 791	
16. H.D.K. Drew- R.F.Garwood	J. Chem. Soc. 1939, 836	
17. H.D.K. Drew- B.E. Cross	J. Chem. Soc. 1949, 638	
18. E.S. Vasserman- G.P. Miklukhin	J. Gen.Chem.-USSR- 9, 606 ref.C.A. 33, 7665 (1939)	(1939)
19. B. Ya. Sveshnikov	Acta Physicochim USSR 8,441 ref.C.A. 33, 4523 (1939)	(1938)
20. B. Ya. Sveshnikov	Compt.rend.acad.sci.USSR 35, 278 ref.C.A. 37,1931 (1943)	(1942)
21. B. Ya. Sveshnikov- V. V. Zelinski	Compt.rend.acad.sci. USSR 34, 252	(1942)
22. I. Plotnikow - J.Kubal	Phot. Korr. 74, 97	(1938)
23. I. Plotnikow - J.Kubal	Phot. Korr. 74, 132	(1938)
24. I. Plotnikow - M.Doljak- T. Kopsic	Phot. Korr. 76, 43	(1940)
25. H. Kautsky -K.H. Kaiser	Naturwissenschaften 30, 148	(1942)
26. H. Kautsky -K.H. Kaiser	Z. Naturforschung 5b, 353	(1950)
27. K. Weber	Ber. 75 B, 565	(1942)
28. K. Weber - A.Rezek- V. Vouk	Ber. 75 B, 1141	(1942)
29. K. Weber -M.Krajcinovic	Ber. 75 B, 2051	(1942)
30. K. Weber -W. Lahm- E. Hieber	Ber. 76 B, 366	(1943)
31. K. Weber	Arhiv. Kem. 23, 173	(1951)

32. K. Weber - K.F.Schulz Arhiv.Kem. 26,173 (1954)
33. K. Weber - Z.Procházka
J. Spoljarić Croat.chem. Acta 28,25 (1956)
34. K. Weber - R. Kostelac Croat.chem. Acta 28,33 (1956)
35. K. Weber - M. Mrazović Arhiv.hig.rada 9,325 (1958)
ref. C.A. 54,17486 f (1960)
36. K. Weber - M. Mrazović Arhiv.hig.rada 9, 349 (1958)
ref. C.A. 54,17486 g (1960)
37. K. Weber - V. Mikuliciv Arhiv.hig.rada 10,101 (1959)
ref. C.A. 54,17487 a (1960)
38. K. Weber - J. Matkovic-
D. Fles Nature 191, 177 (1961)
39. K. Weber - V. Mikuliciv Croat.chem.Acta 32,157 (1960)
ref. C.A. 55,13051 j (1961)
40. A. Bernanose -Th.Bremer-
P. Goldfinger Bull.soc.chim.Belges 56,269(1947)
41. A. Bernanose J.chim.phys. 49, 442 (1952)
42. Th. Bremer Bull.soc.chim.Belges 62,569(1953)
43. A. Spruit van der Burg Rec.trav.chim. 69,1536 (1950)
44. H. Ojima Nippon Kagaku Zasshi 81, (1960)
1785,ref.C.A.56,6766 h (1962)
45. H. Ojima Naturwiss. 48, 600 (1961)
46. A.K. Babko-N.M.Lukovskaja Ukrain.Khim.Zhur. 27,519 (1961)
47. A.K. Babko-N.M.Lukovskaja Ukrain.Khim.Zhur. 28,861 (1961)
48. A.K. Babko-N.M.Lukovskaja Ukrain.Khim.Zhur. 28,968 (1961)
49. J. Stauff- H.Schmidkunz Z.physik.Chem.NF.33,273 (1962)
50. J. Stauff- G. Rümmler Z.physik.Chem.NF.34,67 (1962)
51. J. Stauff- H.Schmidkunz Z.physik.Chem.NF.35,295 (1962)
52. J. Stauff- H.Schmidkunz Z.physik.Chem.NF.36,61 (1963)
53. J. Stauff- G.Hartmann Diplomarbeit (1961)
54. W.V.Mayneord-W.Anderson-
H.D.Evans- D. Rosen Radiation Res. 3, 379 (1955)
55. D. Radulescu - V. Alexa Z.f.physik.Chem. B 8, 382 (1930)
56. W.W.Umbreit -R.H.Burris-
J.F. Stauffer "Manometric Techniques
Minneapolis 1957
57. E. Harvey Bull.Nat.Res.Concil Nr.59 (1927)
58. R. Audubert Z.angew.Chem. 51, 153 (1938)
59. J. Weiss Trans.Faraday Soc.35, 219 (1939)
60. F.F. Vasiljew Doklady Akad.Nauk.SSSR.124, (1959)
1258 -Nature 194, 1276 (1962)
61. N. Uri Chem. Rev. 50, 375 (1952)

- | | | |
|---|---|--------|
| 62. P. Gray | Trans.Faraday Soc.55,408 | (1959) |
| 63. J.W. Ellis -H.O. Kneser | Z.Physik 86, 583 | (1933) |
| 64. B. Tamamushi -
H. Akiyama | Z.physik.Chem. B 38,400 | (1938) |
| 65. F. Haber - R.Willstätter | Ber. 64, 2844 | (1931) |
| 66. White in
W.D. McElroy- H.H.Seliger | "Advances in Enzymology"
Vol. XXV -New York 1963 | |
| 67. Th. Förster | "Fluoreszenz organischer
Verbindungen"
Göttingen 1951 | |
| 68. W. Schumb-
C.N. Satterfield-
R.L. Wentworth | "Hydrogen Peroxide"
New York | (1955) |
| 69. F. Haber - J. Weiss | Naturwiss. 20, 948 | (1932) |
| 70. J.H. Baxendale | "Reaction of Hydrogen Peroxide
with some Iron Complexes"
Notre Dame/ Indiana 1955 | |
| 71. E. Abel | Monatsh. 83, 422 | (1952) |
| 72. M.G. Evans- N.S. Hush-
N. Uri | Quart.Rev. 6, 186 | (1952) |

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Stauff im Institut für physikalische Biochemie und Kolloidchemie im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main ausgeführt.

Meinen besonderen Dank darf ich meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. J. Stauff

für die Überlassung des Themas sowie für seine unermüdliche und tatkräftige Hilfe bei der Durchführung der Arbeit aussprechen.

Herrn Professor Dr. H. Hartmann danke ich dafür, dass mir die Einrichtungen des von ihm geleiteten Institutes für physikalische Chemie zur Verfügung standen.

Ebenso möchte ich Herrn cand. rer. nat. Mann für die Ausführung einiger spektrophotometrischer Untersuchungen danken.

Ferner danke ich Herrn Mechanikermeister Spitzer und seinen Mitarbeitern für die mechanische Ausführung der Apparatur zur Messung schwacher Lichtintensitäten.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der an dieser Stelle gedankt sei.

Lebenslauf

Am 22.6.1932 wurde ich, Gerhard Hartmann, als Sohn des Kaufmanns Hermann Hartmann und seiner Ehefrau Elsa geb. Kliemann, in Weimar geboren.

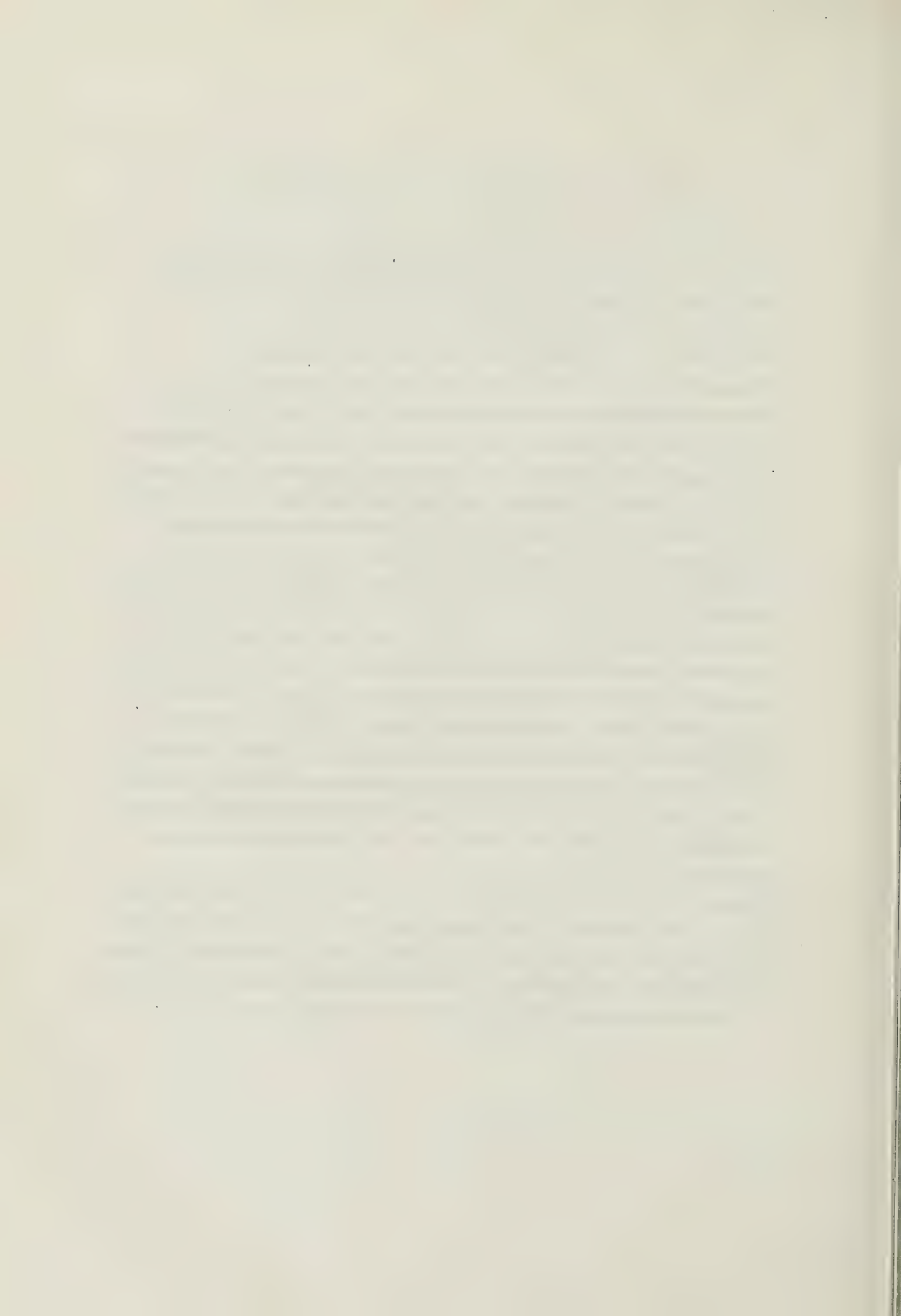
Von 1939 bis 1947 besuchte ich die Grundschule in Weimar-Oberweimar. Am 5.12.1939 starb mein Vater und meine Mutter ging 1941 eine zweite Ehe ein.

1947 wurde ich Schüler der Schiller-Oberschule in Weimar, wo ich im Juni 1951 die Reifeprüfung bestand. Von September 1951 bis August 1952 war ich als Laborantenlehrling im Thüringischen Kunstfaserwerk in Schwarzsaale tätig.

Im September 1952 nahm ich das Chemiestudium an der Universität Greifswald auf, das ich jedoch im Frühjahr 1953 wieder aufgab, weil ich in die Bundesrepublik Deutschland emigrierte.

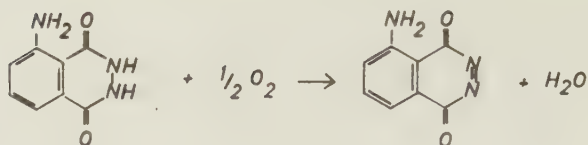
Von Juni 1953 bis Ende Oktober 1954 war ich als technischer Angestellter in einer Frankfurter Druckfarbenfabrik beschäftigt. Im Wintersemester 1954/55 begann ich erneut das Studium der Chemie an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Eine Ergänzungsprüfung zur Anerkennung des in Weimar bestanden Abiturs legte ich im Mai 1955 ab. 1958 bestand ich das Diplom-Chemiker-Vorexamen und 1960 das mündliche Diplom-Chemiker-Hauptexamen.

Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Stauff war ich danach bis Oktober 1961 an der Anfertigung der Diplomarbeit im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main beschäftigt. Die vorliegende Arbeit begann ich im Wintersemester 1961/62 im gleichen Institut.

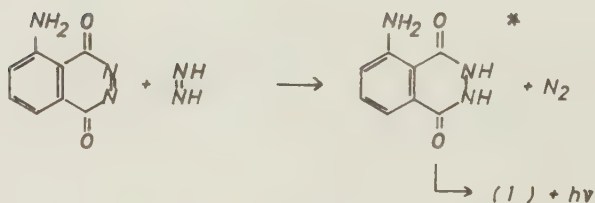
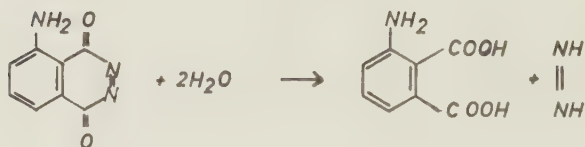


A N H A N G

Tafel I : Mechanismus nach ALBRECHT.



(1)



Tafel II : Mechanismus nach DREW.

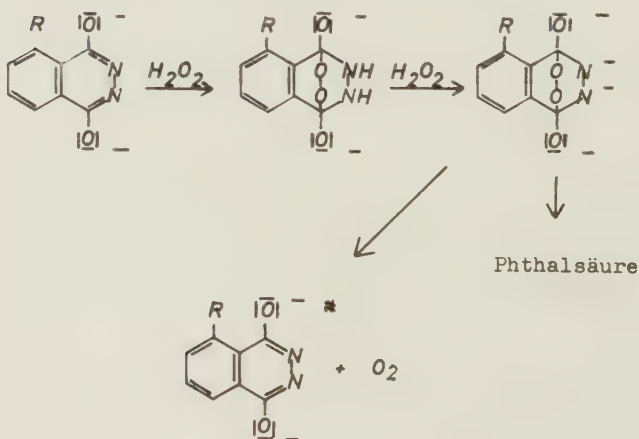
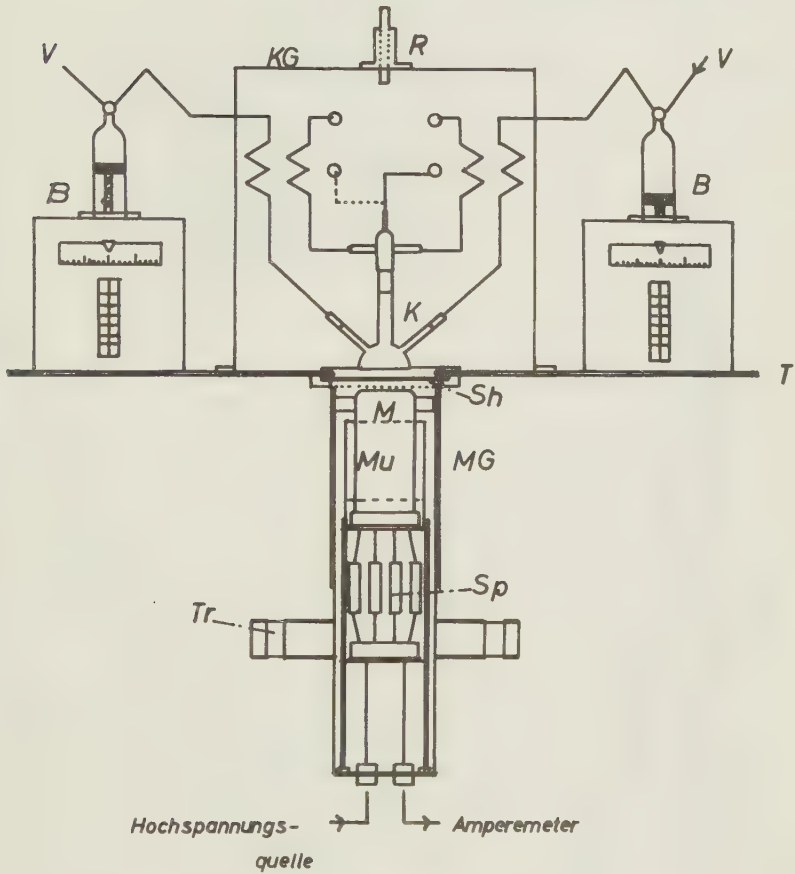


Abb1 Aufbau der Apparatur

(Entnommen der Diplomarbeit:Hartmann(53))



- | | |
|----|-------------------|
| B | Motorbürette |
| K | Küvette |
| KG | Küvettengehäuse |
| M | Multiplier |
| MG | Multipliergehäuse |
| Mu | Mu-Metall |
| R | Rührer |
| Sh | Shutter |
| Sp | Spannungsteiler |
| T | Grundplatte |
| Tr | Trockenmittel |
| V | Vorratsgefäß |

I
(A)



10^{-8}

4

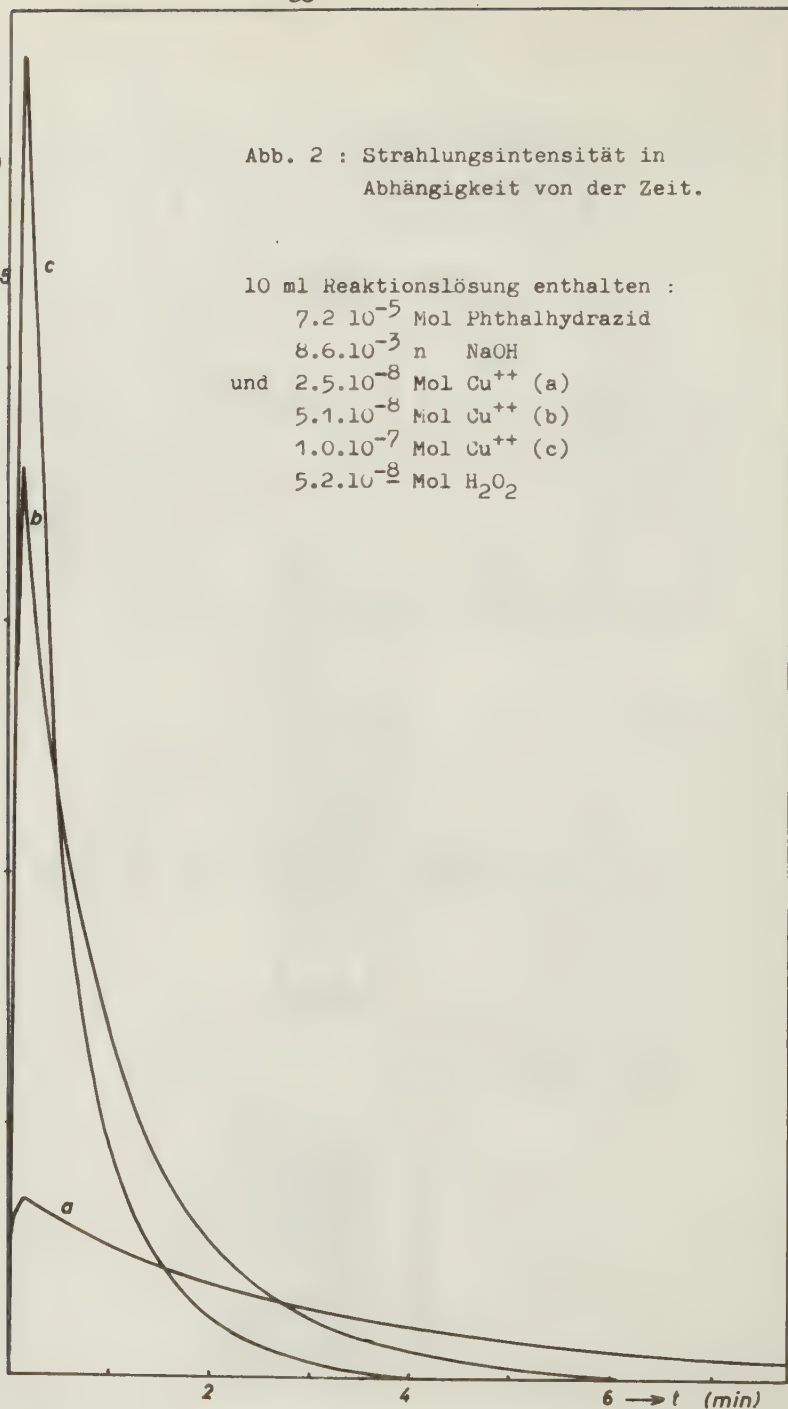
3

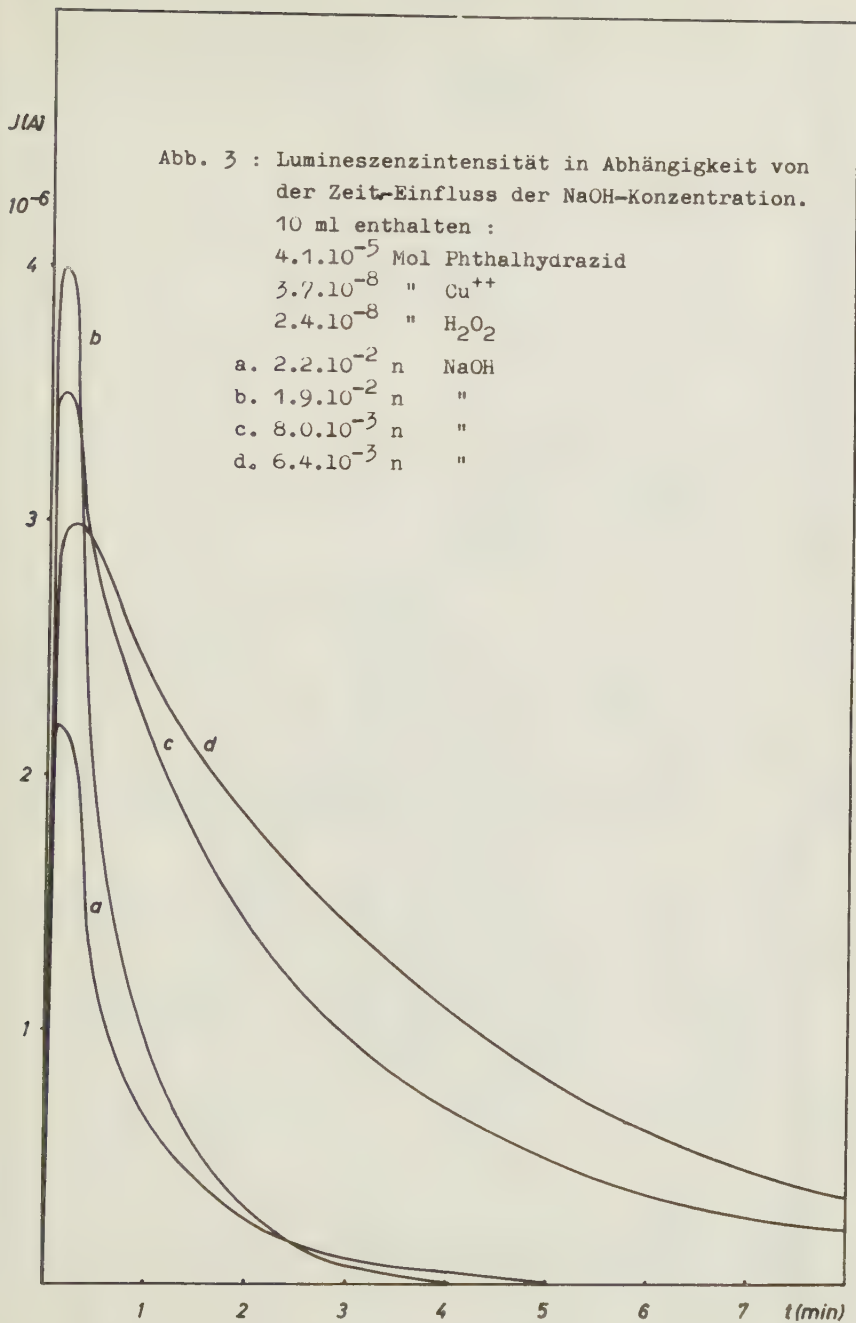
2

1

Abb. 2 : Strahlungsintensität in
Abhängigkeit von der Zeit.

10 ml Reaktionslösung enthalten :
 $7.2 \cdot 10^{-5}$ Mol Phthalhydrazid
 $8.6 \cdot 10^{-3}$ n NaOH
 und $2.5 \cdot 10^{-8}$ Mol Cu^{++} (a)
 $5.1 \cdot 10^{-8}$ Mol Cu^{++} (b)
 $1.0 \cdot 10^{-7}$ Mol Cu^{++} (c)
 $5.2 \cdot 10^{-8}$ Mol H_2O_2





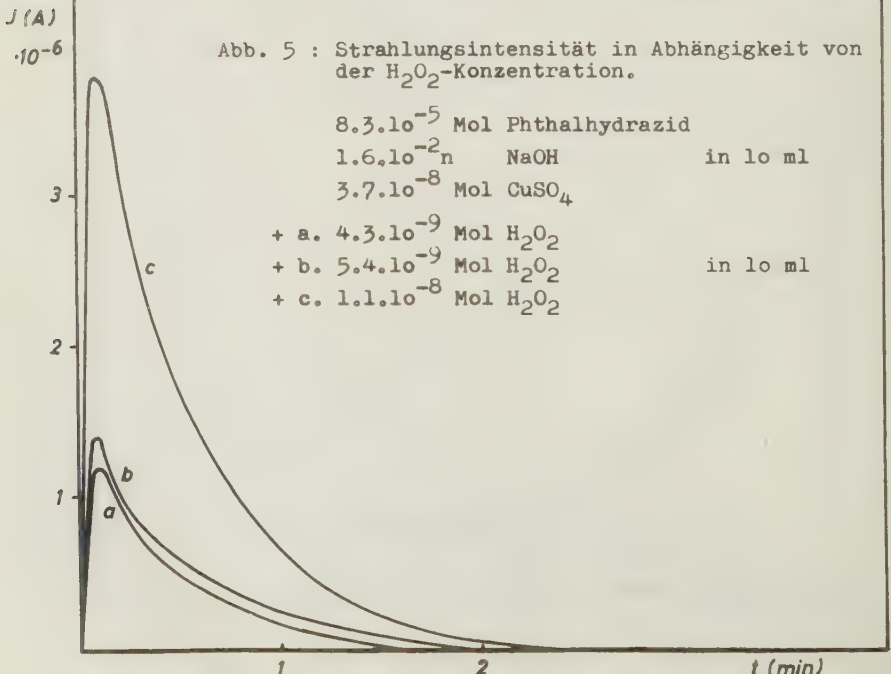
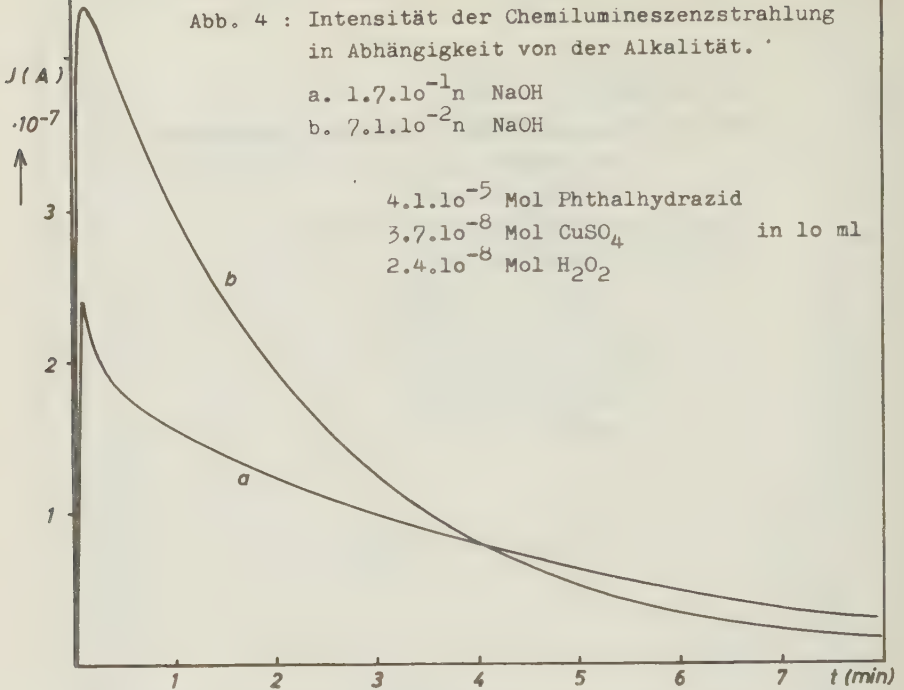
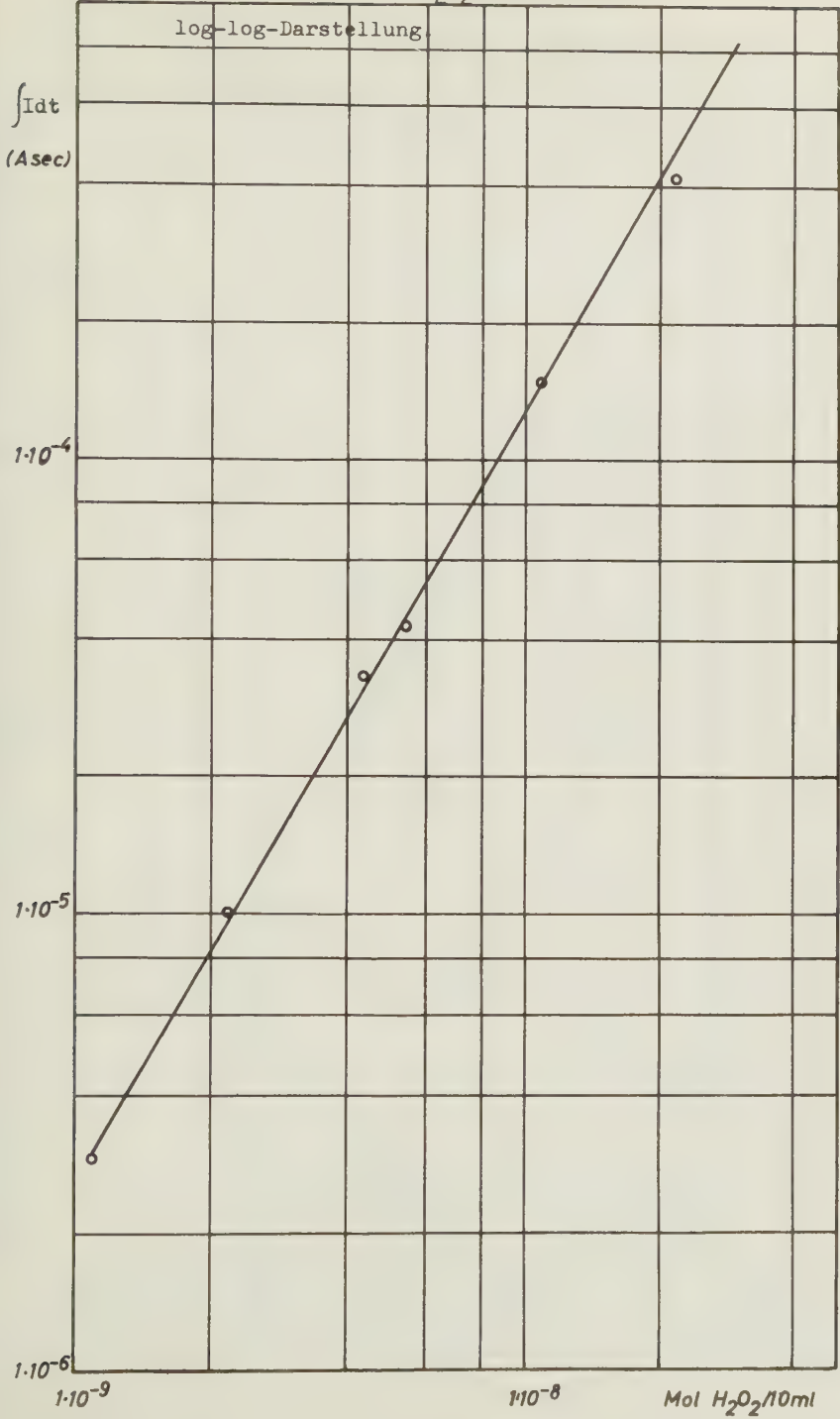


Abb.6: Strahlungsausbeute- H_2O_2 -Konzentration.



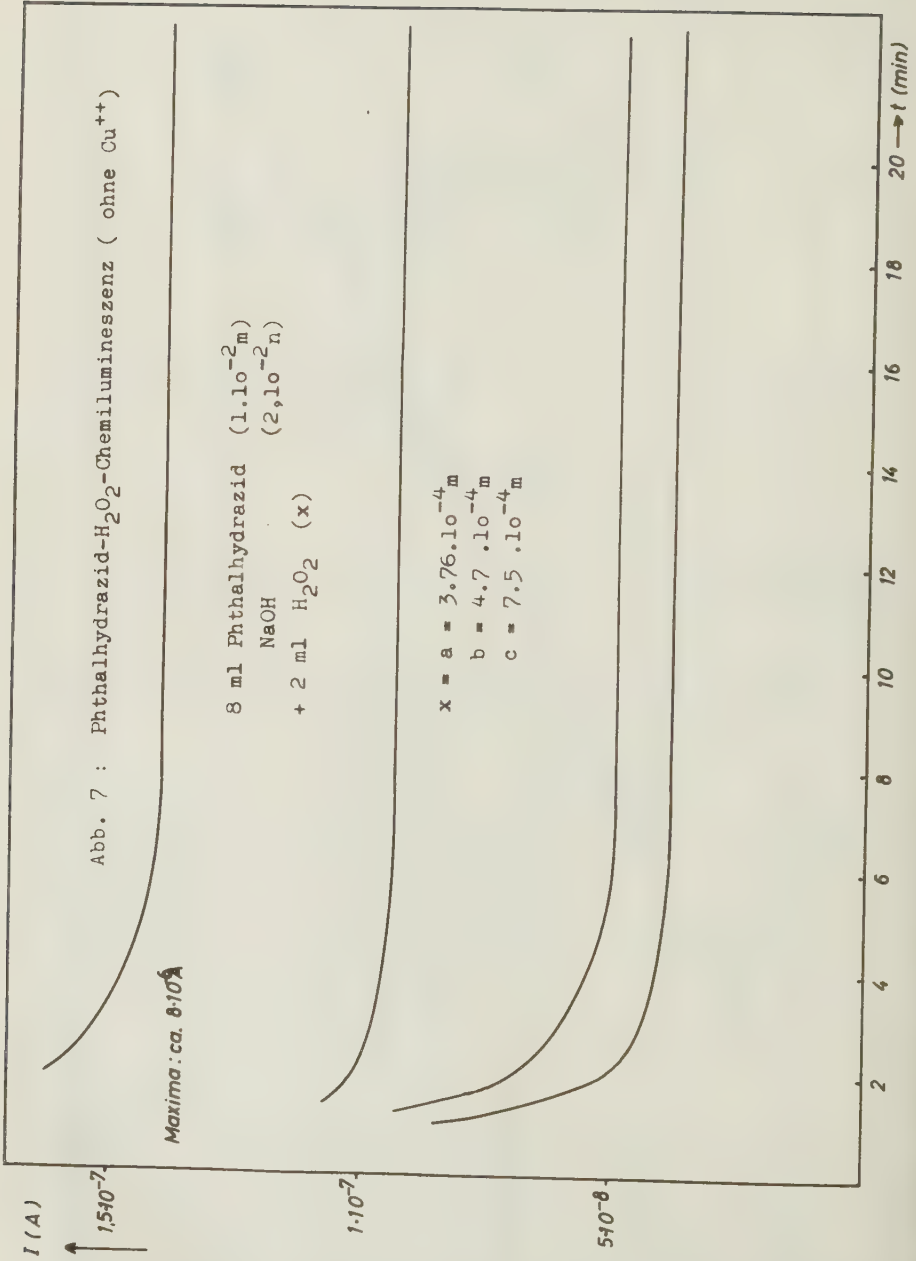
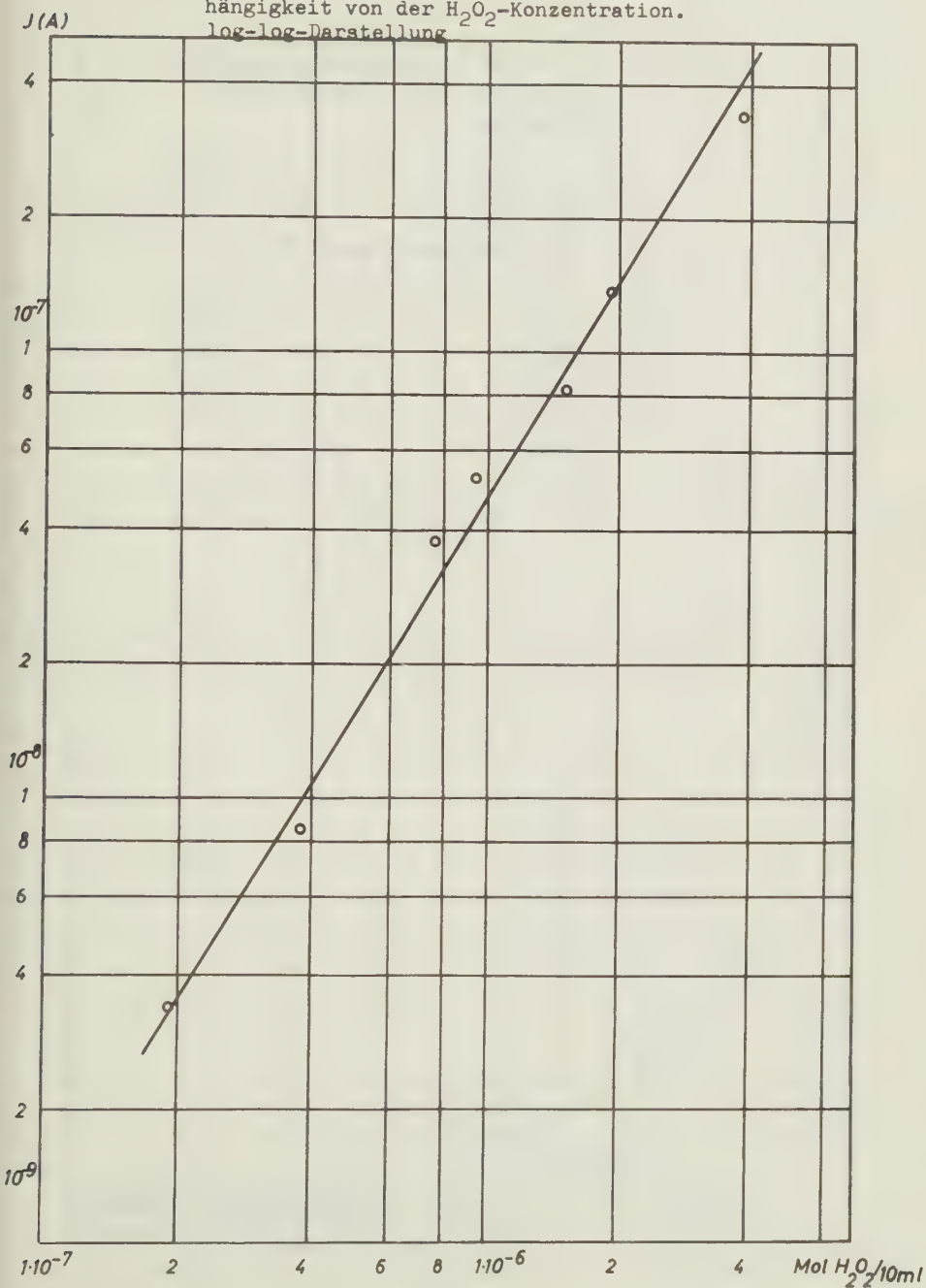


Abb. 8 : Phthalhydrazid- H_2O_2 (ohne Cu^{++})

Intensität des konstanten Strahlungsniveaus in Abhängigkeit von der H_2O_2 -Konzentration.
log-log-Darstellung



$J(A)$

$\cdot 10^{-6}$

Abb. 9 : Zeitliche Abhängigkeit der Strahlungsintensität bei Variation der Phthalhydrazid-Konzentration.

($3.9 \cdot 10^{-8}$ Mol H_2O_2 / $7.4 \cdot 10^{-8}$ Mol Cu^{++}
in 10 ml Boratpuffer pH 10,7)

Das Reaktionsgemisch enthält :

a.	$5.9 \cdot 10^{-6}$	Mol Phthalhydrazid / 10 ml
b.	$1.2 \cdot 10^{-5}$	" " "
c.	$4.8 \cdot 10^{-5}$	" " "
d.	$7.6 \cdot 10^{-5}$	" " "
	$9.5 \cdot 10^{-5}$	" " "
	$1.1 \cdot 10^{-4}$	" " "
	$1.5 \cdot 10^{-4}$	" " "

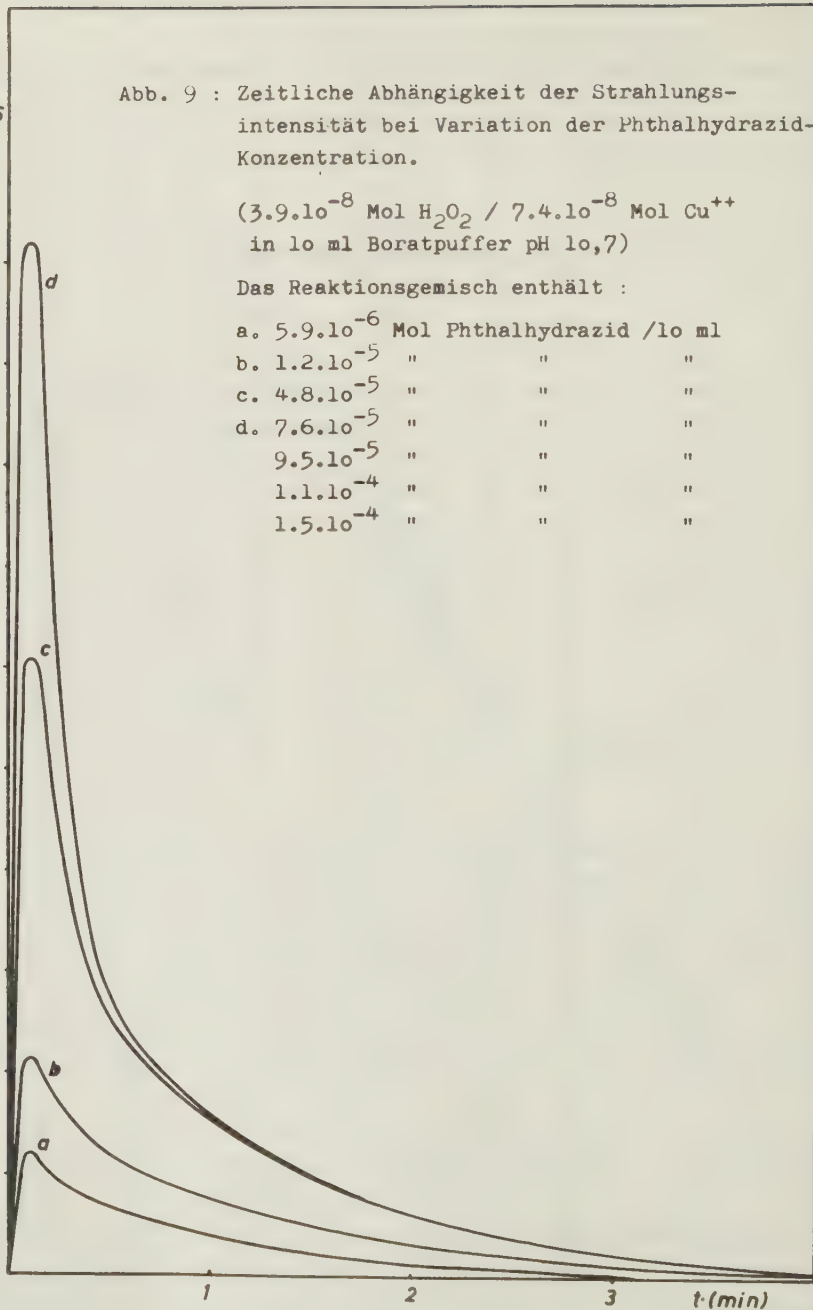
10

8

6

4

2



1

2

3

$t(min)$

Abb. 10-13 : Versuche mit Radikal-

fängern.

Abb. 10 : Verdünnungseffekt.

10 ml Phthalhydrazid ($8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$) /
 $\text{Cu}^{++} (10^{-5} \text{ m}) / \text{H}_2\text{O}_2 (4 \cdot 10^{-6} \text{ m})$
 + 2 ml Wasser

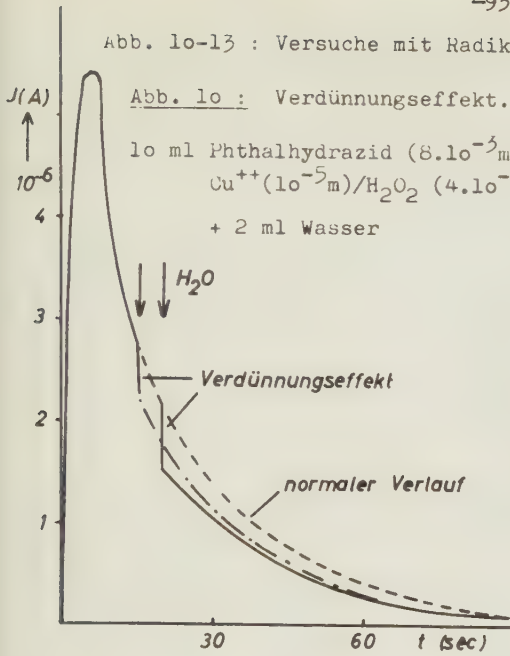


Abb. 11 : p-Aminobenzoe-
 säure ($2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$)

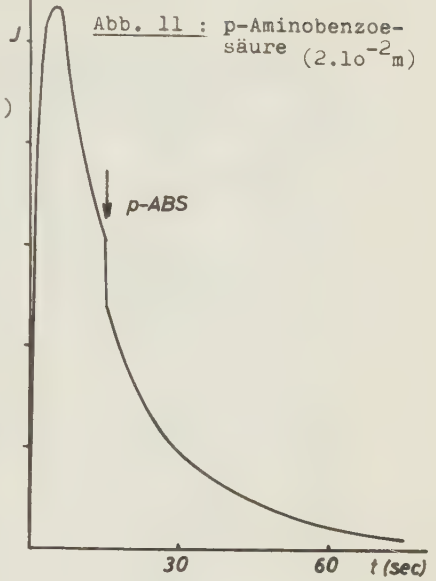


Abb. 12 : Phenol ($2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$)

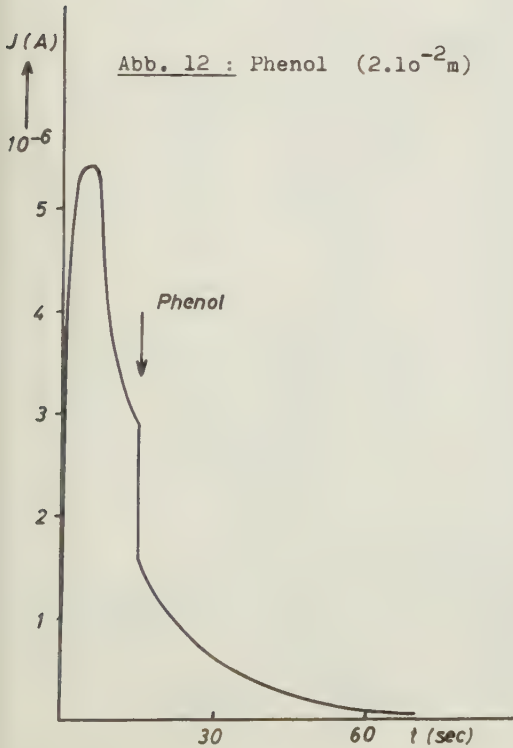


Abb. 13 : KJ ($1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$)

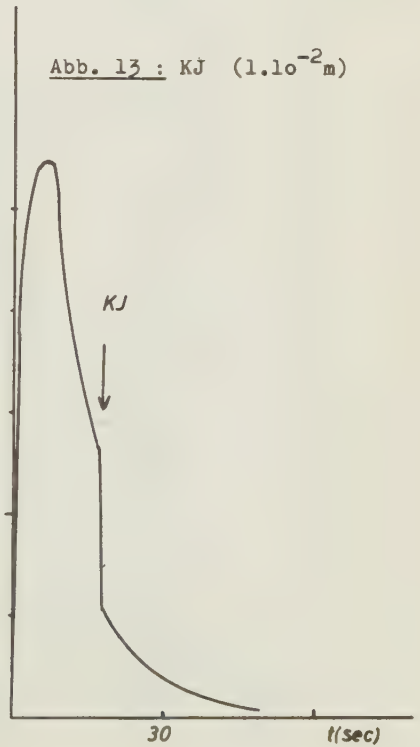
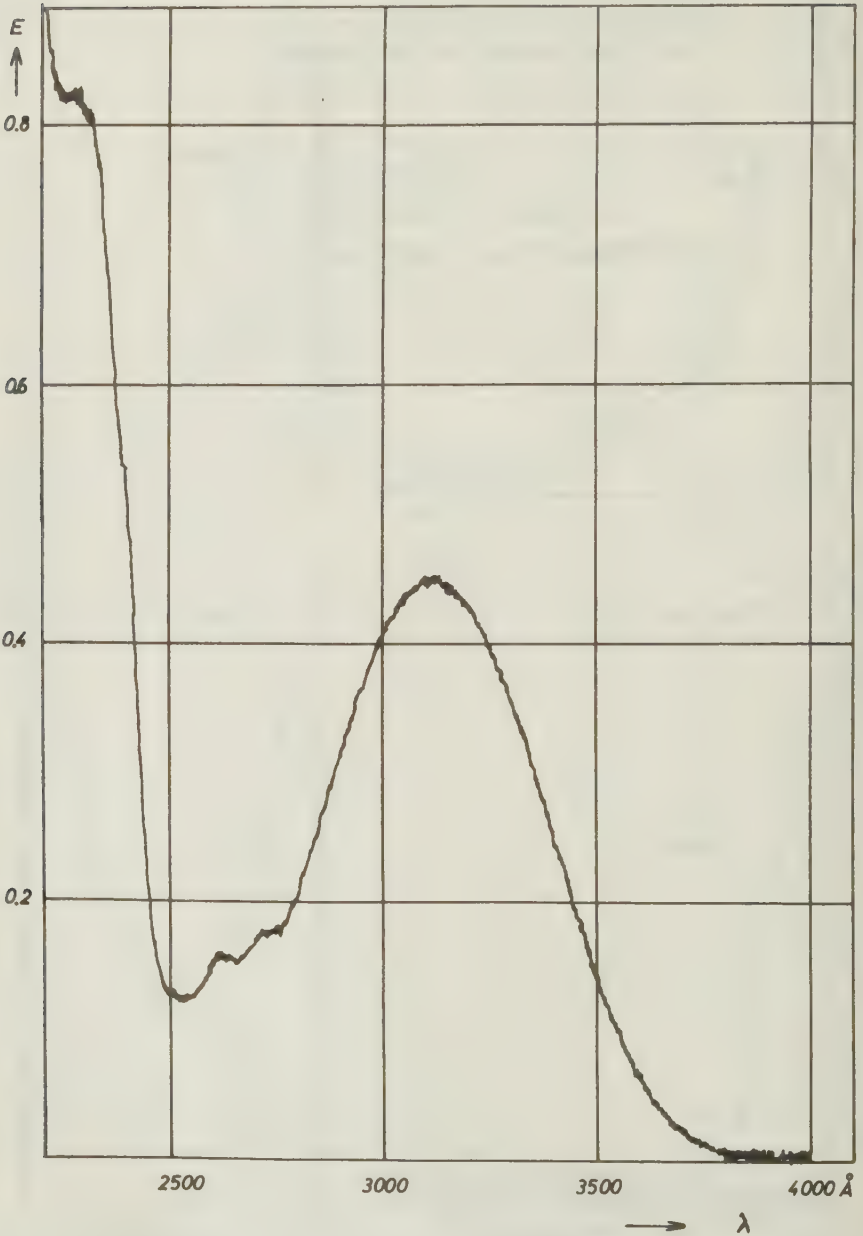


Abb. 14 : Absorptionsspektrum einer Phthalhydrazid-
lösung ($7.65 \cdot 10^{-5} \text{ m}$) in NaOH ($1.5 \cdot 10^{-4} \text{ n}$).



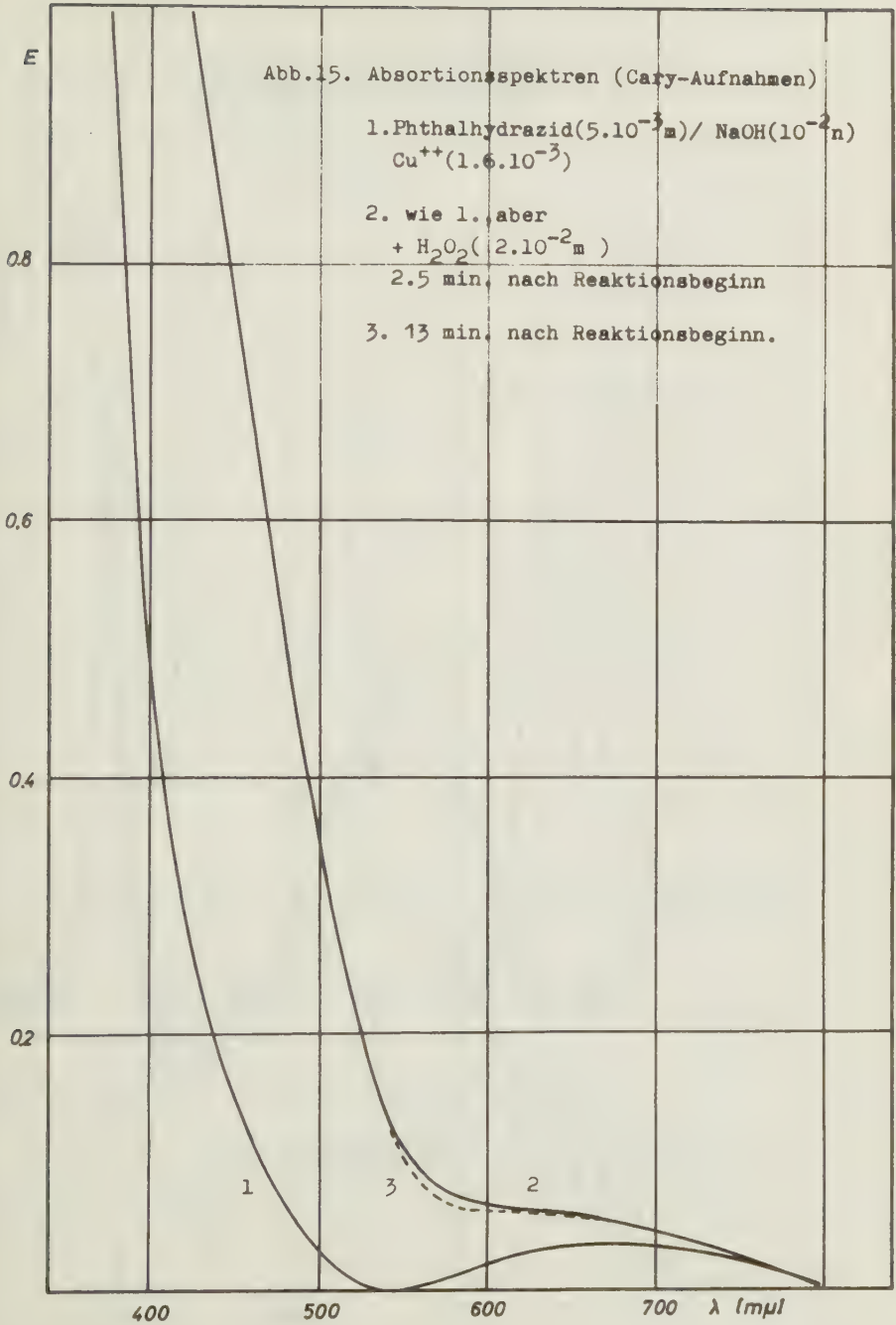
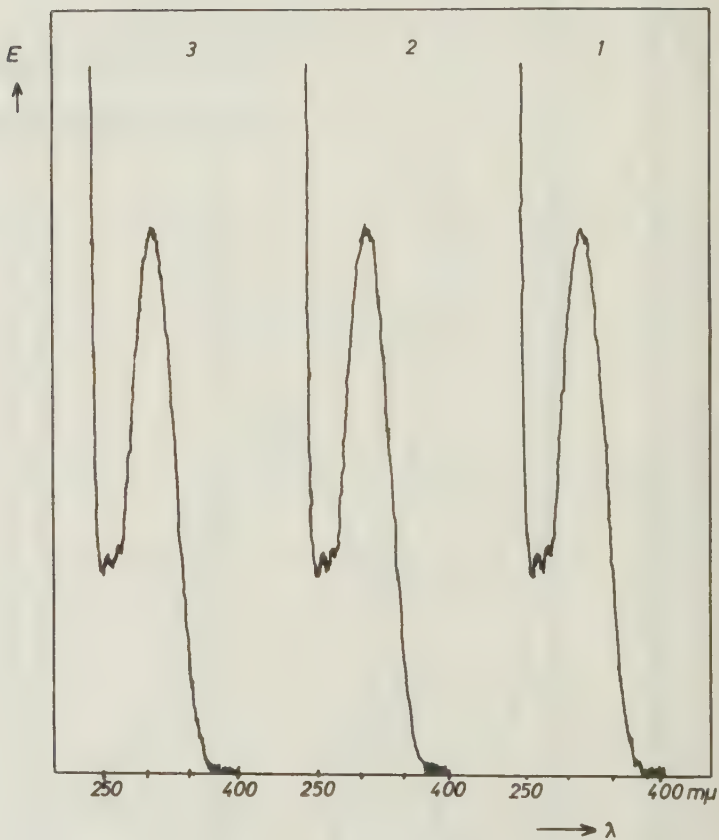


Abb.16: Zeitliche, spektrophotometrische
Verfolgung der Phthalhydrazidkonzentration
im Cary-Spektrophotometer.

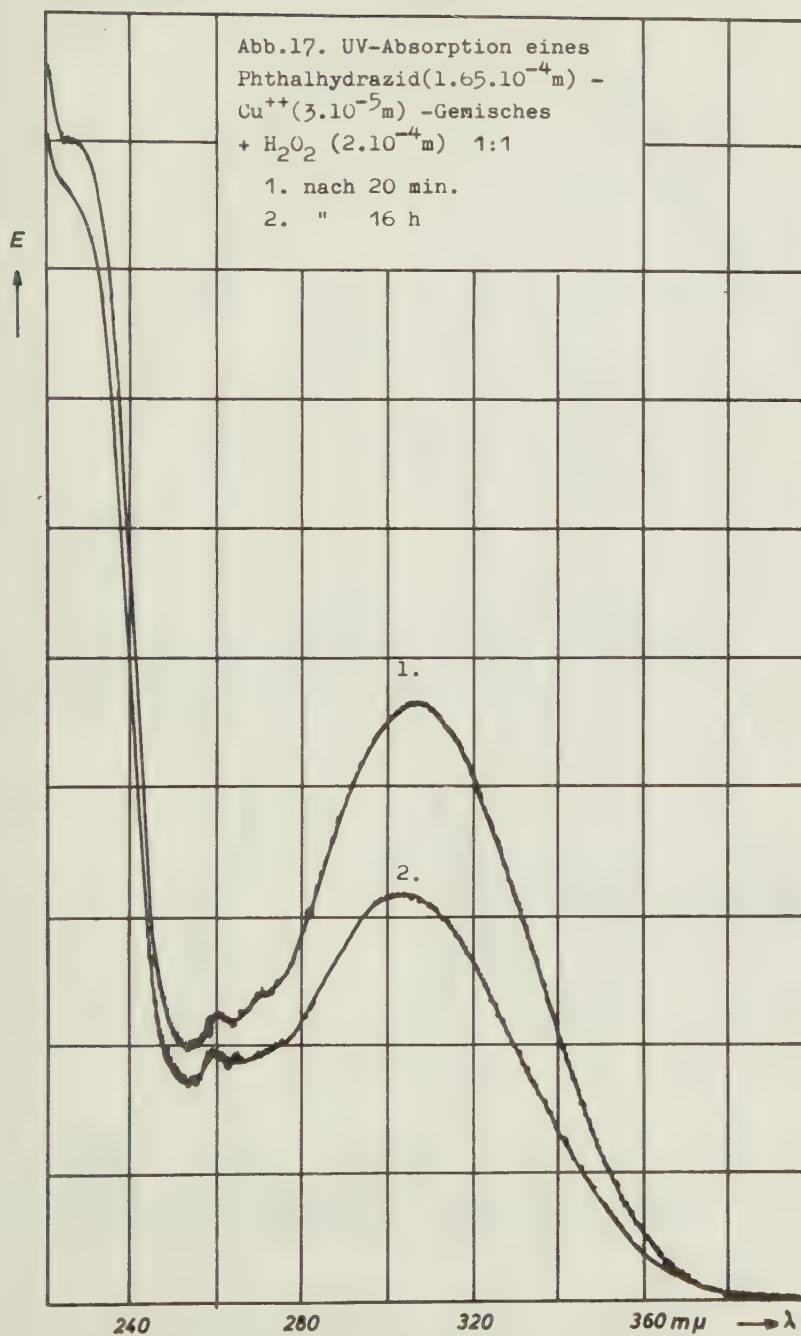


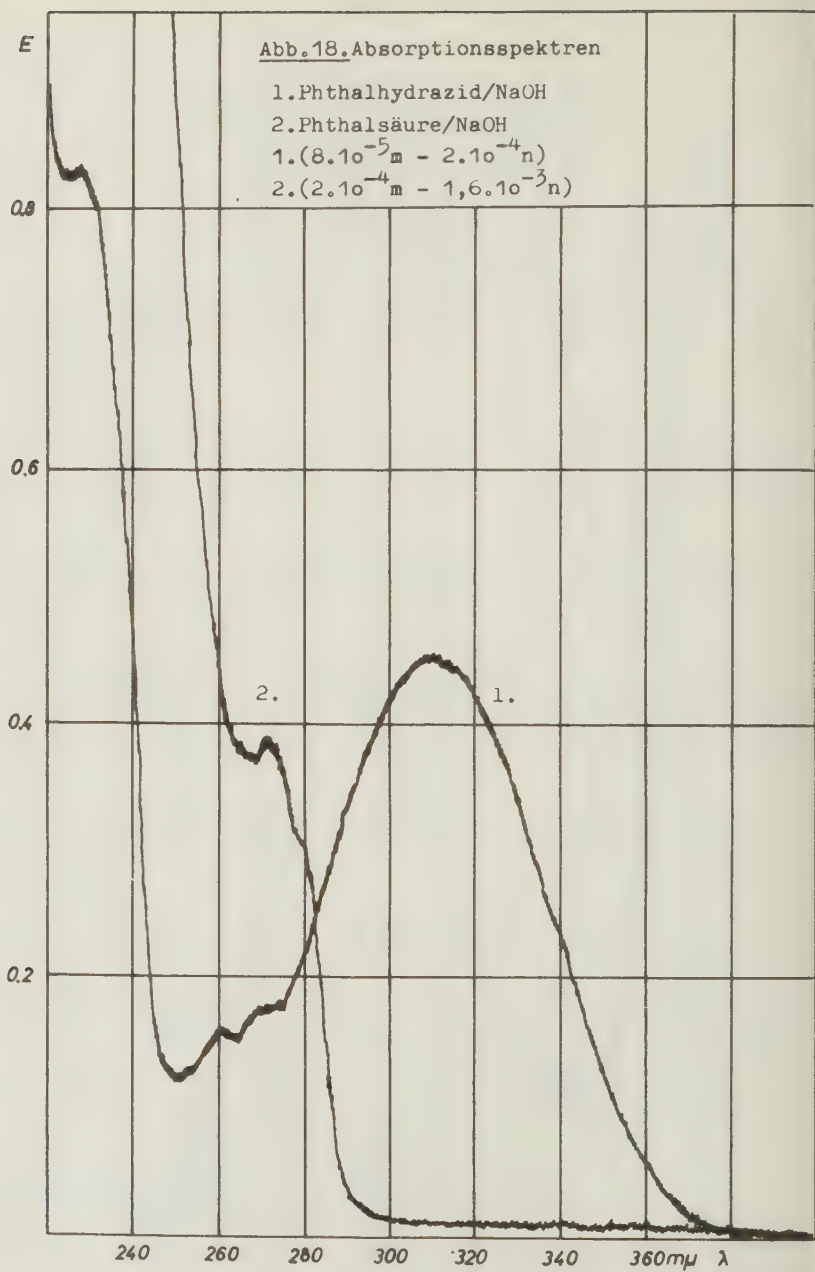
2.5 ml Phthalhydrazid($7.3 \cdot 10^{-5} \text{m}$) / CuSO_4 ($7 \cdot 10^{-7} \text{m}$)
+ 1.0 ml H_2O_2 ($4 \cdot 10^{-4} \text{m}$)

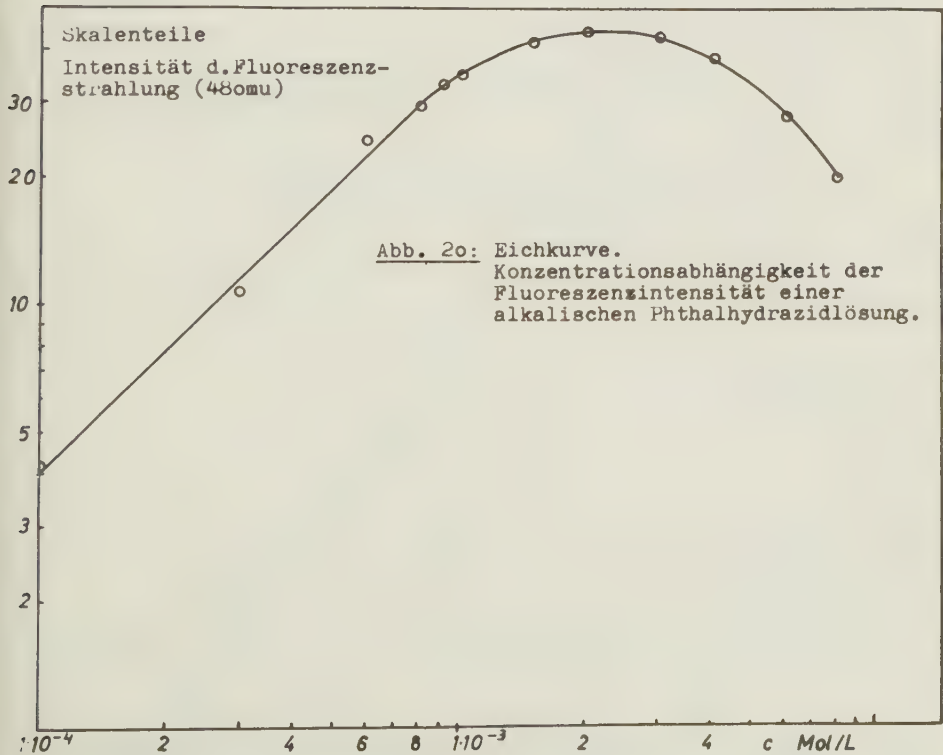
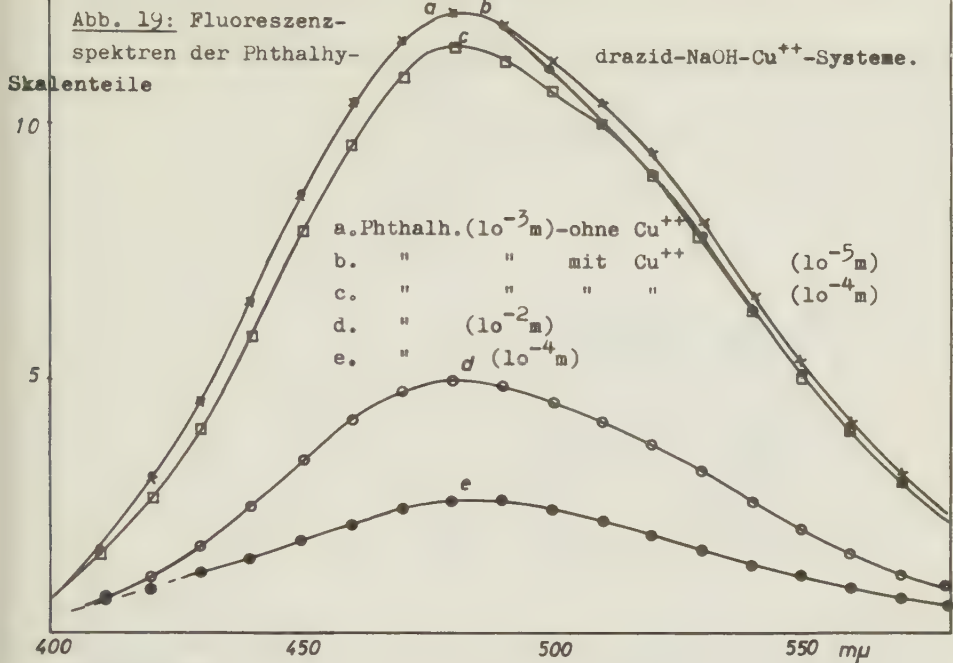
1. 0.25 min. nach Reaktionsbeginn

2. 3.5 " " " "

3. 15.0 " " " "







Sk.

Abb. 21: Fluoreszenzspektrum der Phthalsäure ($1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) in
NaOH ($2 \cdot 10^{-2} \text{ n}$).
Anregung mit Licht der Wellen-
länge $366 \text{ m}\mu$.

20

10

400

450

500

550 $\text{m}\mu$

Sk.

Abb. 22: wie (21), aber Anregung mit
Licht der Wellenlänge $325 \text{ m}\mu$.

10

400

440

480

520 $\text{m}\mu$

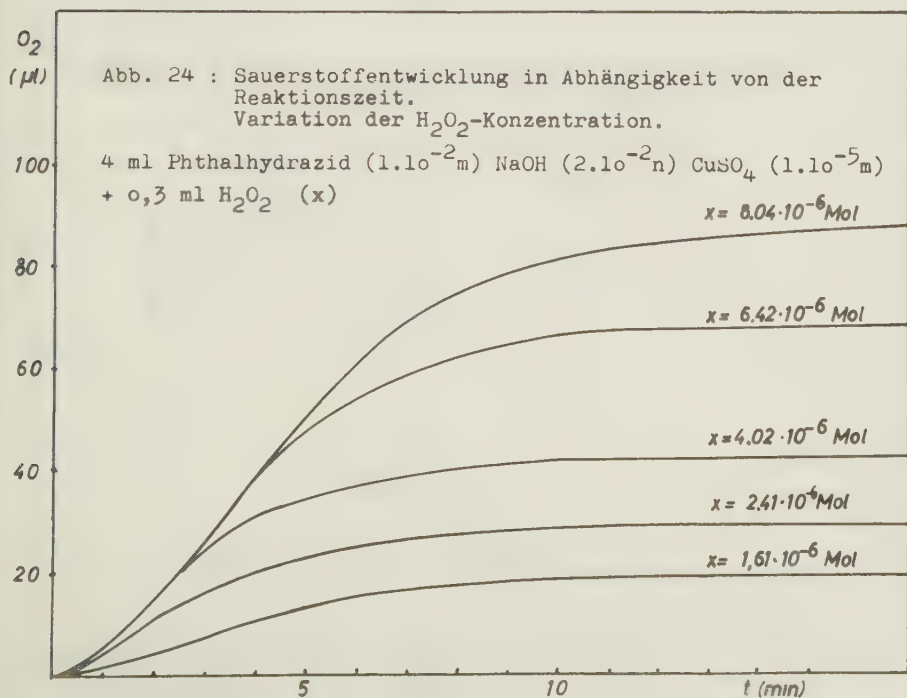
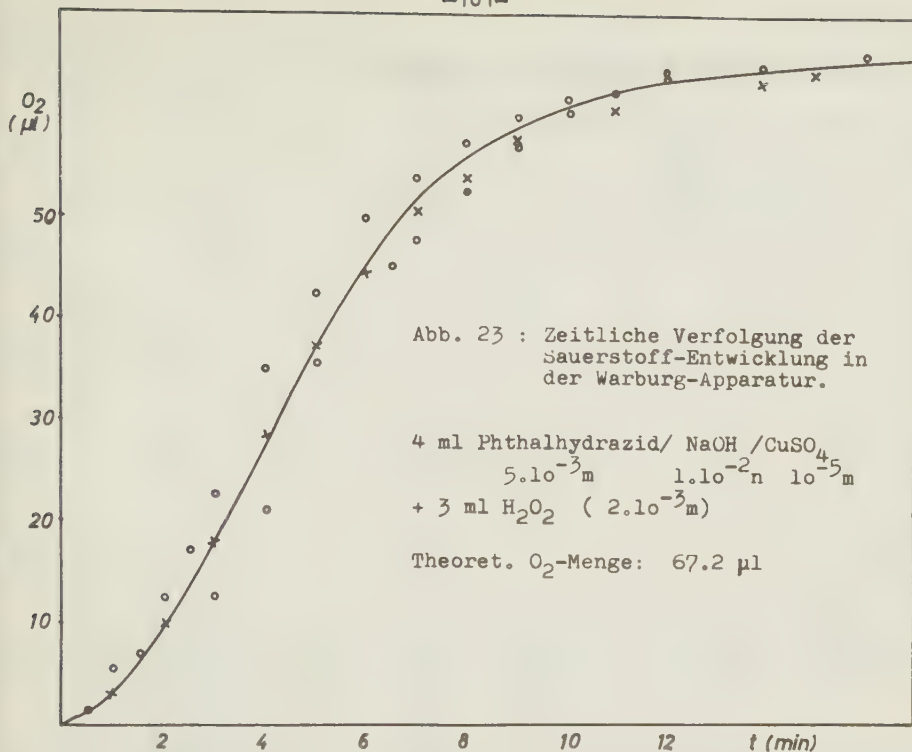


Abb. 25: Zeitliche Verfolgung von Chemilumineszenzintensität und O_2 -Entwicklung.

4 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ Phthalhydrazid

$1 \cdot 10^{-2} \text{ n}$ NaOH

$1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

+ 3 ml H_2O_2 ($2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$)

O_2 -Endwert : $67,2 \mu\text{l}$

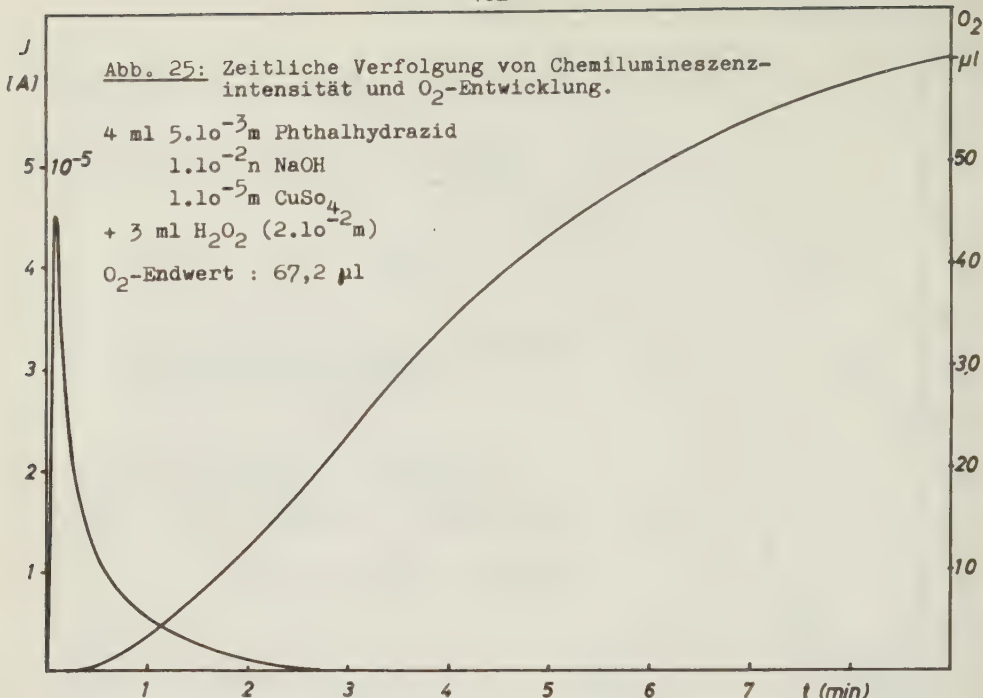


Abb. 26: Zeitliche Verfolgung von Strahlungsintensität und O_2 -Entwicklung.

4 ml Phthalhydrazid ($1.3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$)

NaOH ($2 \cdot 10^{-2} \text{ n}$)

Cu^{++} ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

+ 3 ml H_2O_2 ($4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$)

O_2 : $134,4 \mu\text{l}$ (= 100)

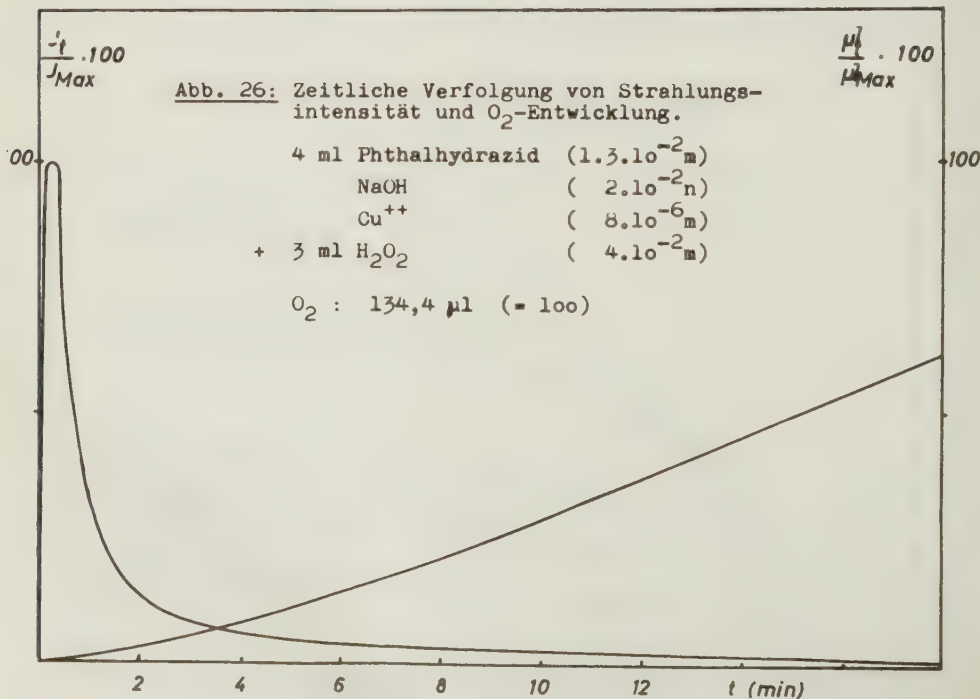


Abb. 27: Zeitliche Verfolgung von Chemilumineszenz-
intensität und O_2 -Entwicklung.
4 ml Phthalhydrazid ($1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) / NaOH ($2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$)
+ 0,4 ml H_2O_2 ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/ml}$)
112 $\mu\text{l } O_2$

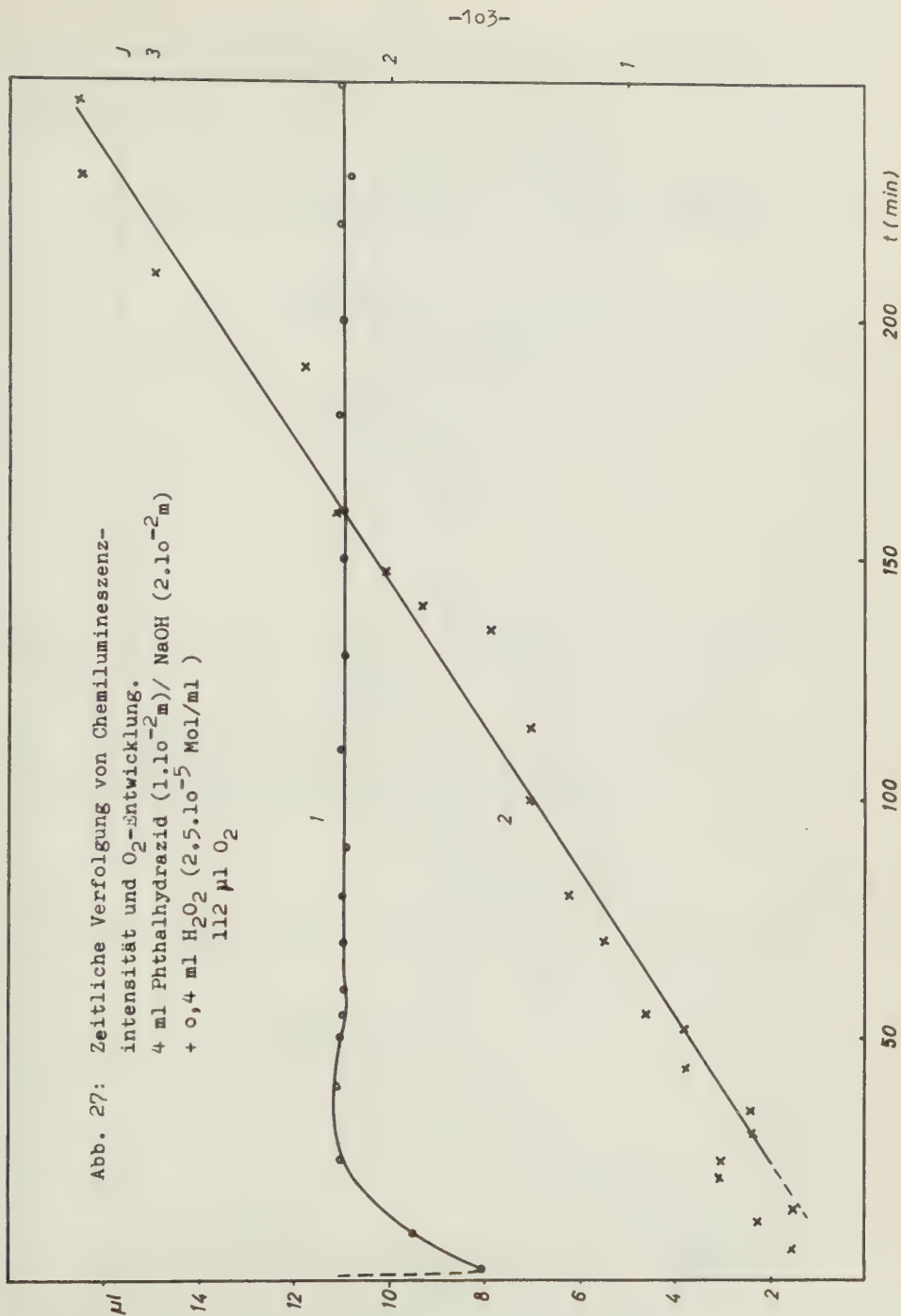


Abb. 28 : H_2O_2 -Zersetzung durch Phthalhydrazid/ Cu^{++} und durch Katalase.

O_2
 μl
(a) 4 ml Phthalhydrazid (1.10^{-2}m)/NaOH (2.10^{-2}n) Cu^{++} (10^{-5}m)
+ 0,3 ml H_2O_2 ($2.7.10^{-2}\text{m}$)

Theoretische O_2 -Menge

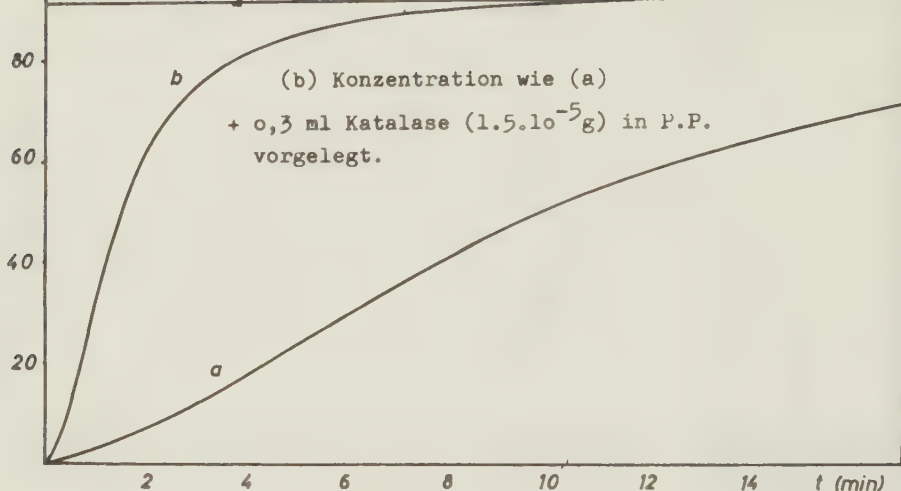
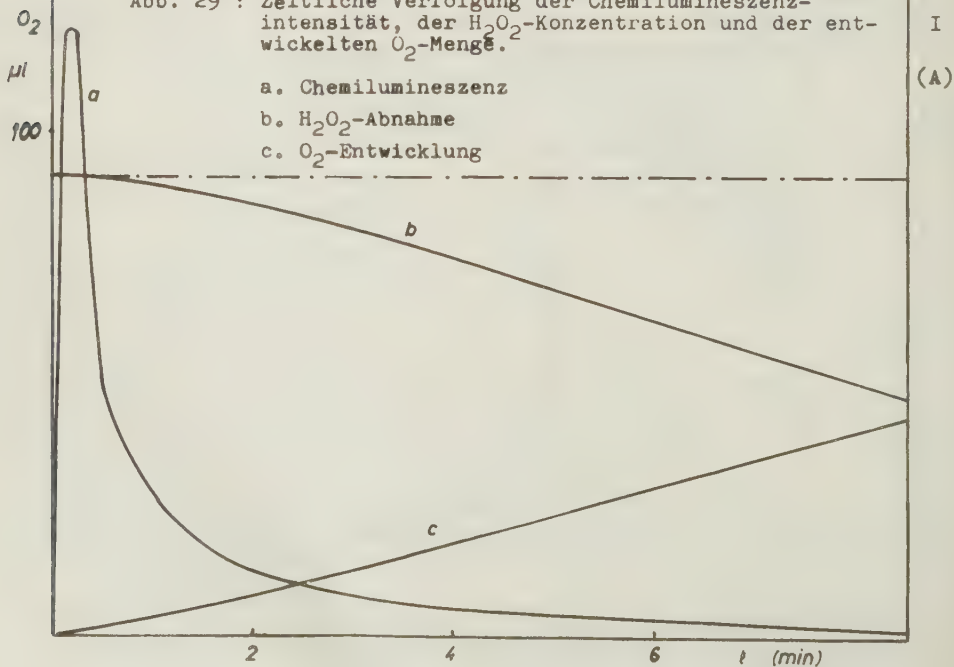
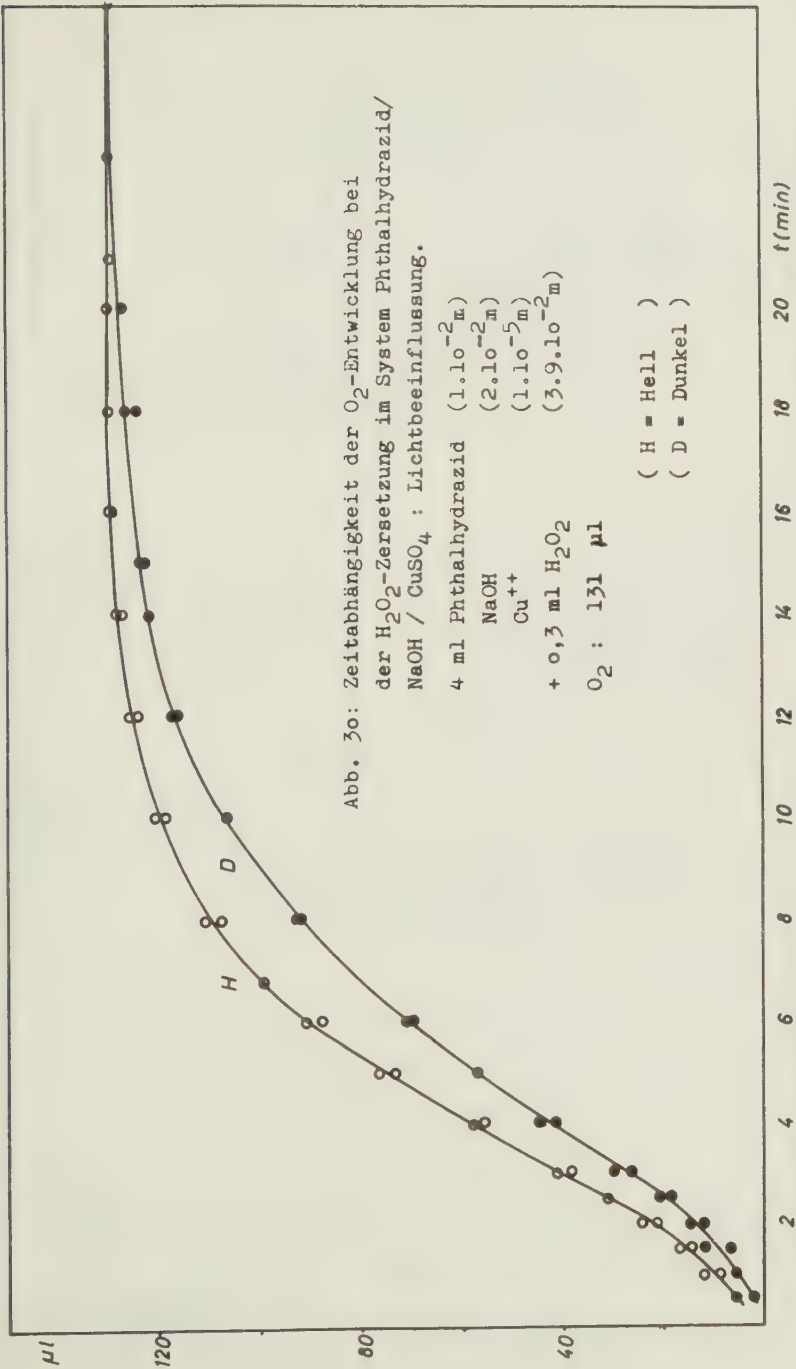
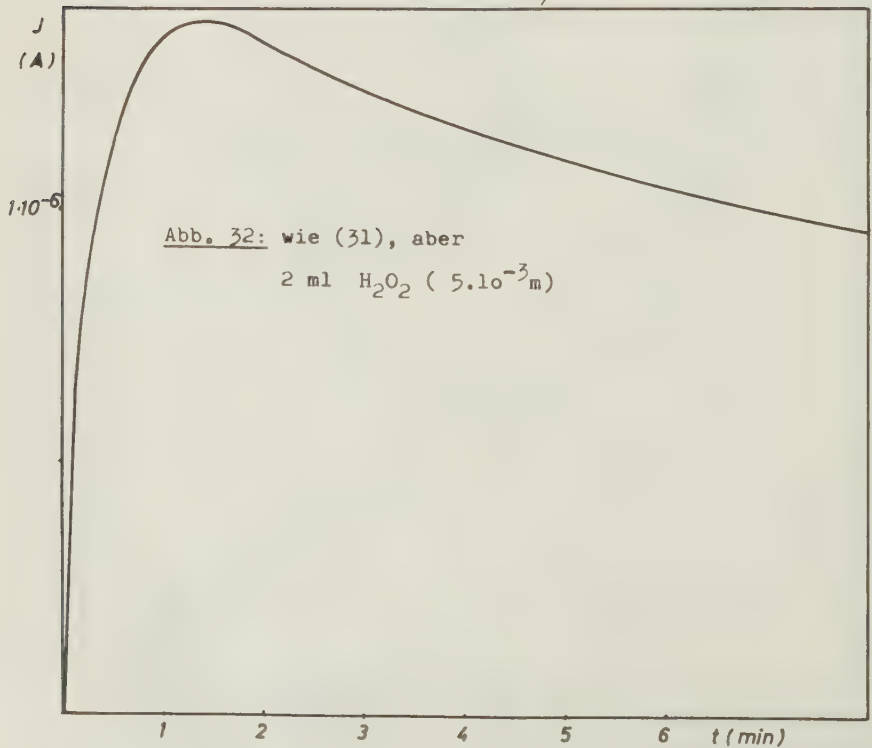
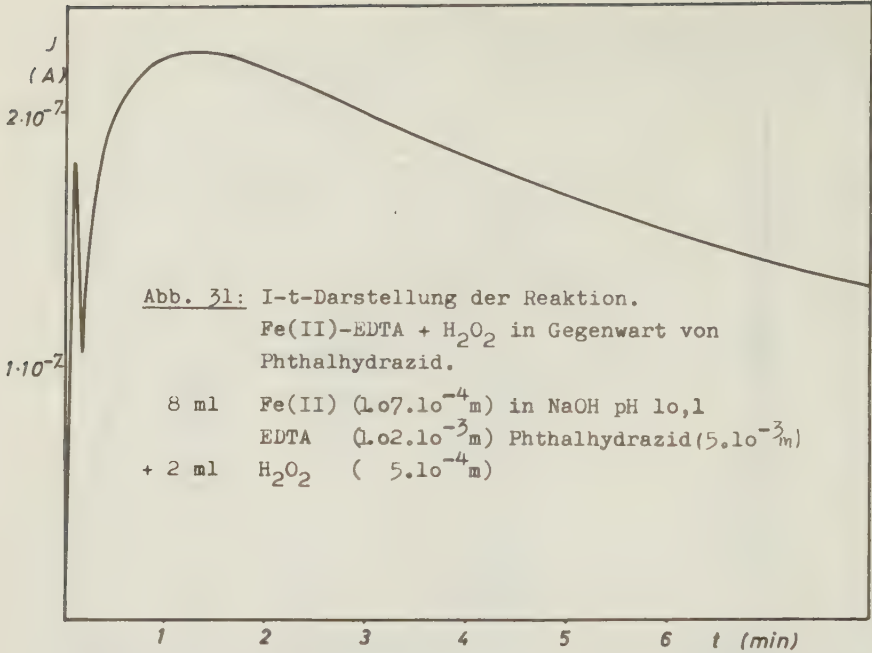
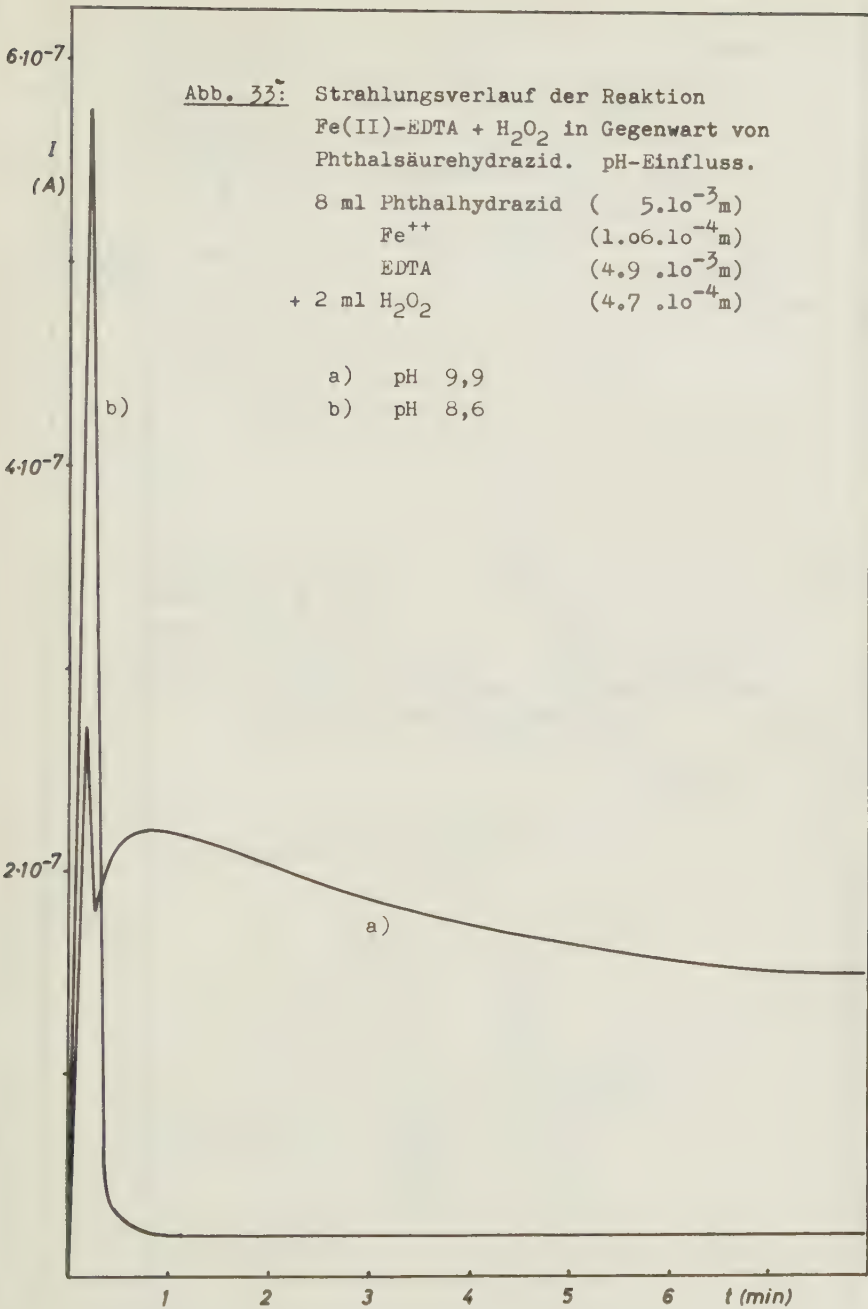


Abb. 29 : Zeitliche Verfolgung der Chemilumineszenzintensität, der H_2O_2 -Konzentration und der entwickelten O_2 -Menge.









J
(A)

Abb. 34: Strahlungsverlauf der $\text{Fe(II)}-\text{EDTA} + \text{H}_2\text{O}_2$ -
Reaktion in Gegenwart von Dimethyldiacri-
dinium-nitrat.

8 ml Fe(II) ($1.1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$) Dimethyldiacridinium-nitrat
EDTA ($4.9 \cdot 10^{-4} \text{ m}$) ($2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$)
pH 9,9

2 ml H_2O_2 ($4.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}$)

10^{-5}

5

10

t (min)

J
(A)

Abb. 35: wie (34), aber mit Riboflavin ($2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$)-2-
und Phthalhydrazid ($5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$)-1-.

10^{-7}

4

3

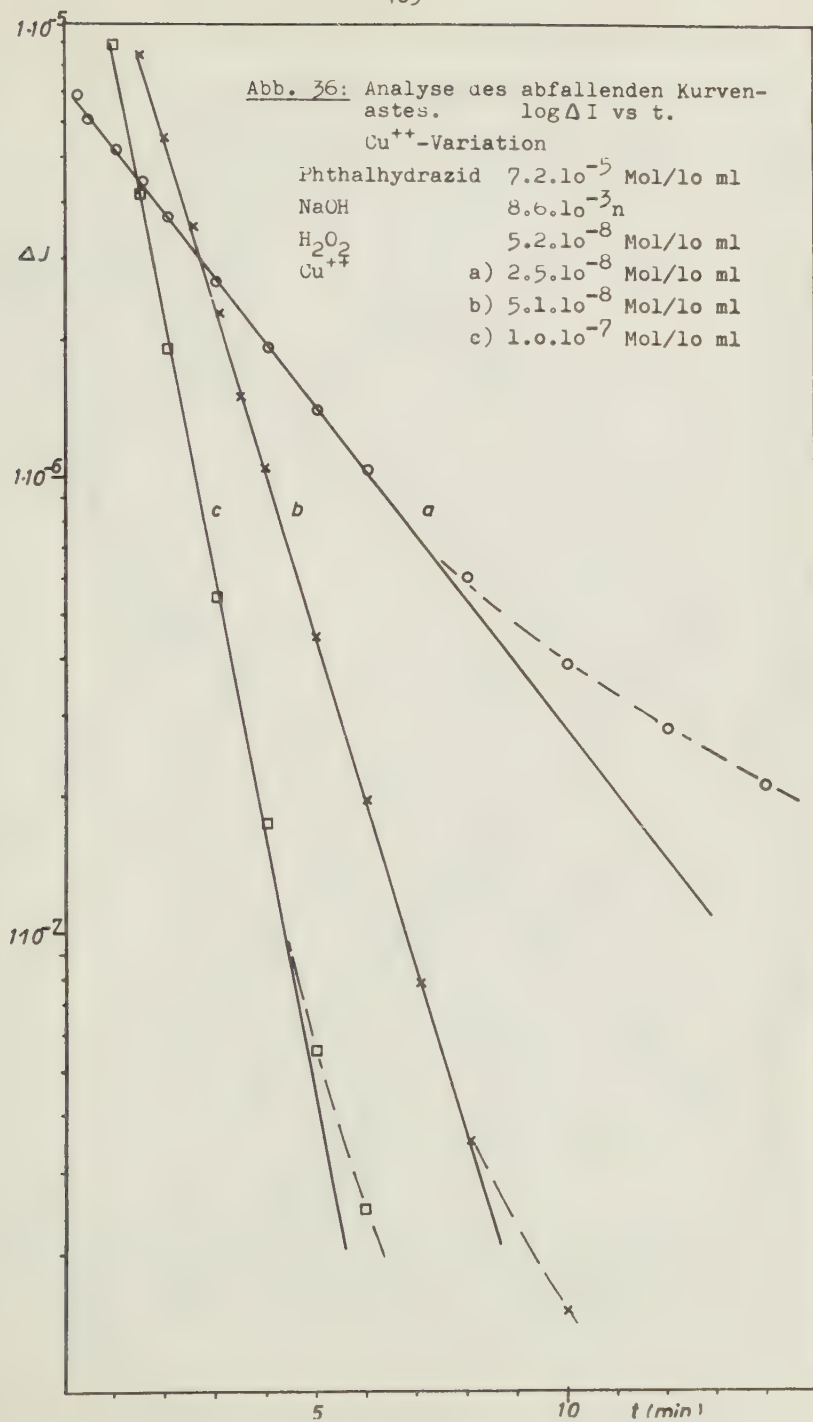
2

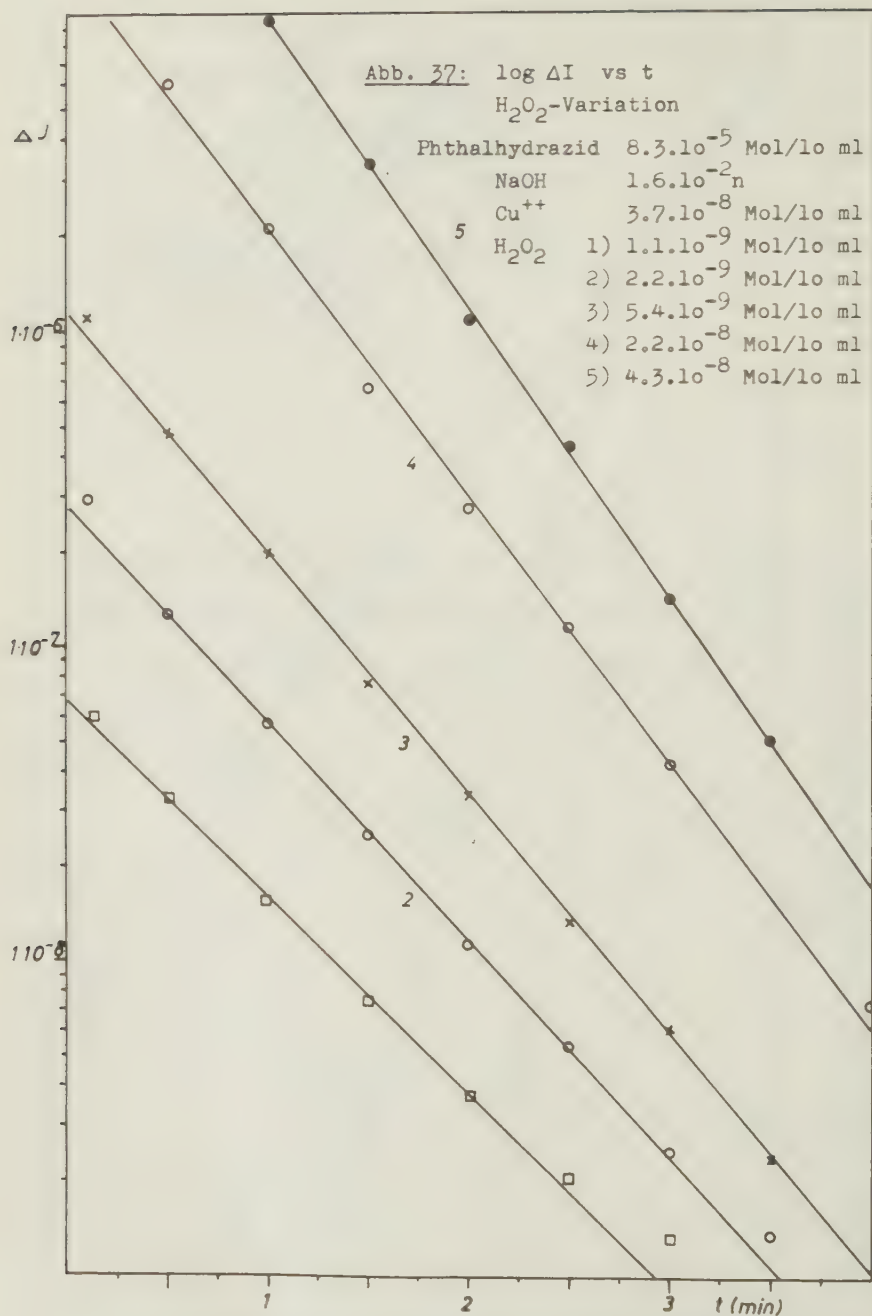
1

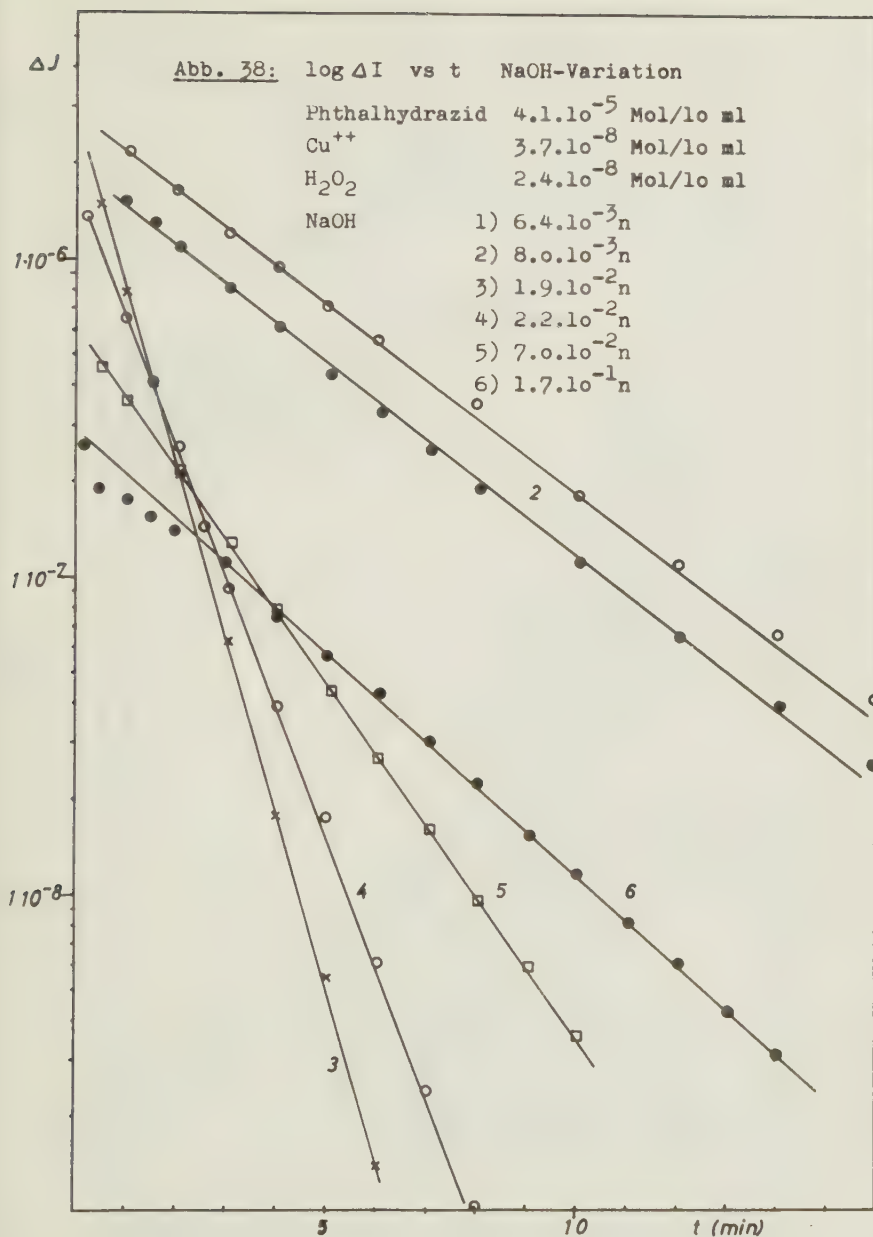
5

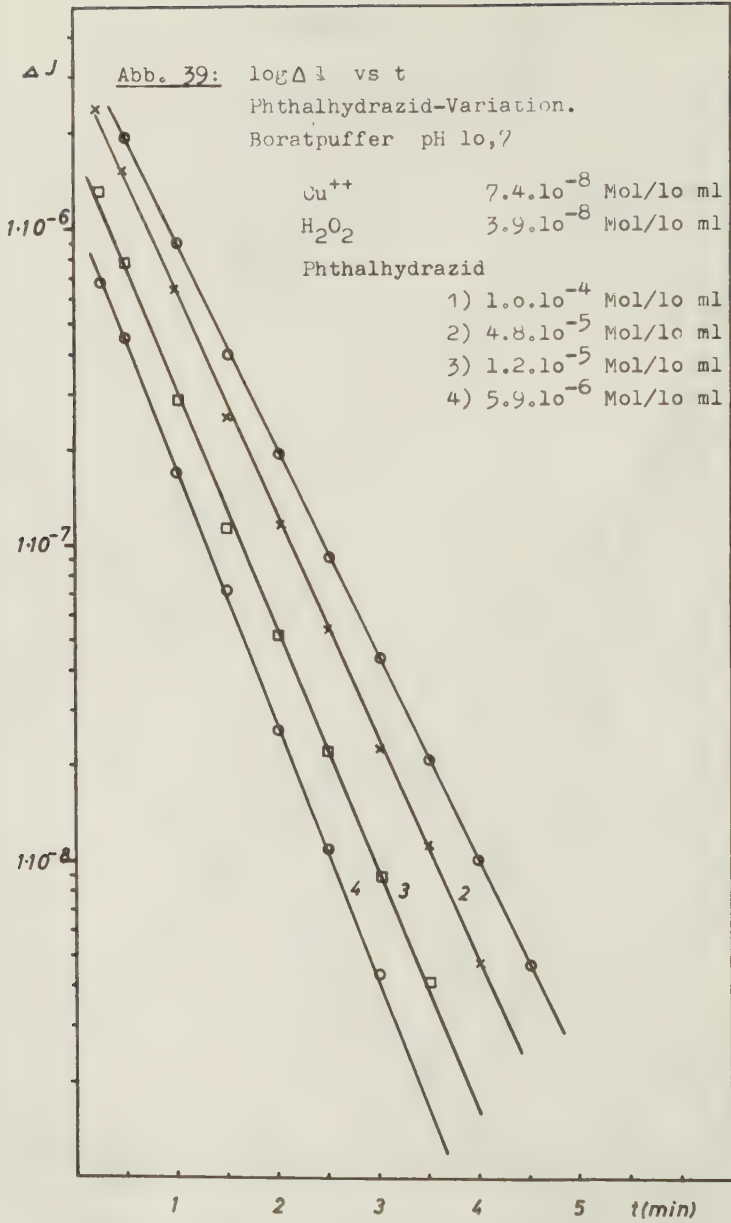
10

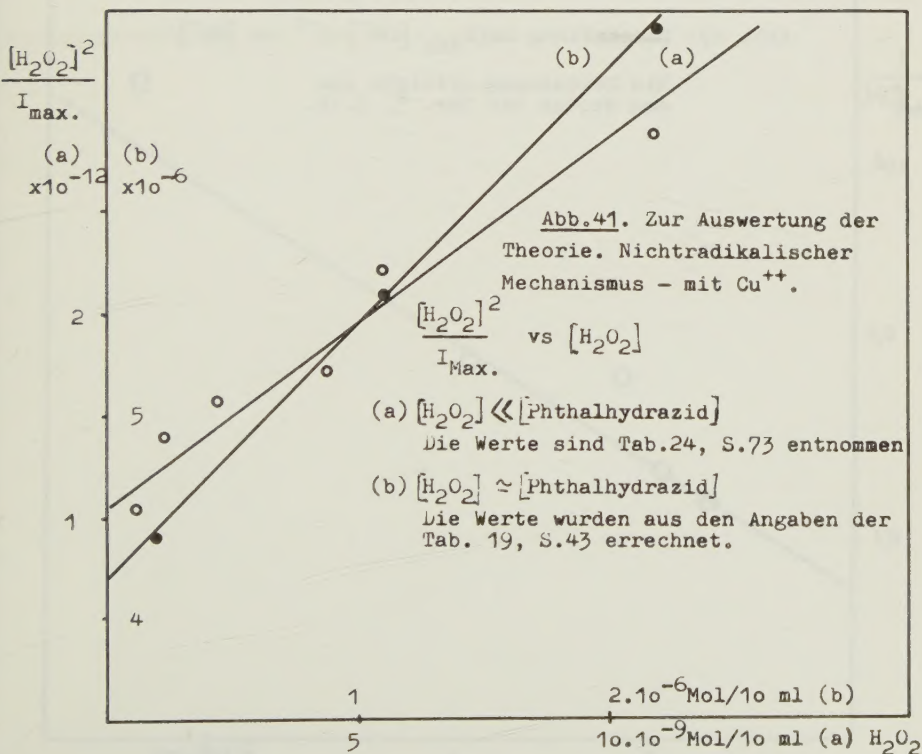
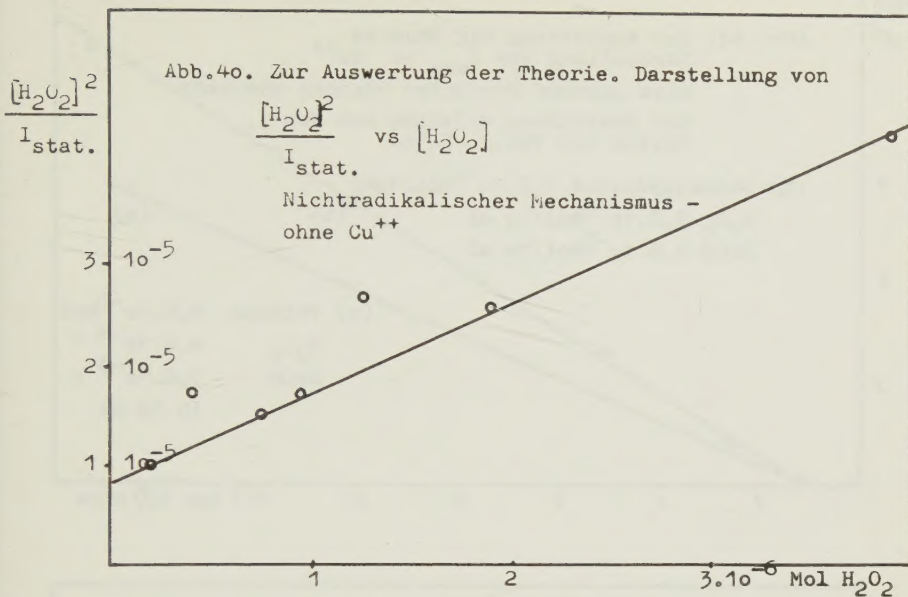
t (min)











J_{Max}

10^5

Abb. 42: Zur Auswertung der Theorie.
Darstellung von I_{max} vs Cu^{++} .

Alle anderen Parameter bleiben konstant.

Die Berechnung erfolgte aus den
Werten der Tab. 2, S. 16.

(b) Phthalhydrazid $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/10 ml}$

H_2O_2 $5,2 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/10 ml}$

NaOH $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/10 ml}$

(b)

(a)

(a) Phthalh. $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}$

H_2O_2 $4,8 \cdot 10^{-8} \text{ "}$

NaOH $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ n}$

in 10 ml

2

2

4

6

8

10

$10^{-8} \text{ Mol Cu}^{++}/10 \text{ ml}$

Abb. 43: Darstellung zu $(I_{\text{max}} \cdot [\text{OH}^-])^{-1}$ vs $[\text{OH}^-]$

Die Berechnung erfolgte aus
den Werten der Tab. 3, S. 18.

1

$\frac{1}{J_{\text{Max}} \cdot [\text{OH}^-]}$

10^8

0.2

0.1

2

4

$6 \cdot 10^2 \text{ n OH}$

